ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

72. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ZWEIUNDSIEBZIGSTER BAND

Mit 347 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1931

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 5. Oktober 1931.

Seite

A. Güntherschulze und **F. Keller**, Gitter im Dunkelraum. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1931) 1

A. Güntherschulze und **F. Keller**, Das Netzgitter als Kathode einer Glimmentladung. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1931.) 8

A. Güntherschulze und **F. Keller**, Der Astonsche Dunkelraum in Krypton und Xenon und seine allmähliche Ausbildung in Helium. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1931) 28

R. Ritschl und **R. A. Sawyer**, Hyperfeinstruktur und Zeemaneffekt der Resonanzlinien von Ba II. (Eingegangen am 7. August 1931.) 36

Franz Wolf, Wirkungsquerschnitt von Argon gegen Argon$^+$. Mit 4 Abbild. (Eingegangen am 4. August 1931) 42

Dankwart Schenk, Dämpfungsmessungen an schwingenden Stahlstäben. (Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juli 1931) 54

W. Wessel, Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. II. (Eingegangen am 30. Juli 1931) 68

Leopold Prásnik, Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. I. (Eingegangen am 31. Juli 1931) 86

G. Hettner und **J. Böhme**, Das Chlorisotop Cl^{39}. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1931) 95

Eligio Perucca und **Romolo Deaglio**, Ist der Sperrschichtphotoeffekt ein Hallwachseffekt? Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1931) 102

W. Arkadiew, Durch die magnetische Nachwirkung verursachte magnetische Spektren. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1931) . . . 116

W. Arkadiew, Zur magnetischen und elektrischen Spektroskopie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Juli 1931) 125

Gr. Landsberg und **L. Mandelstam**, Über die selektive Lichtstreuung. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 6. August 1931) 130

Marin Katalinić, Bemerkung zu meiner Arbeit „Zur Frage der durch Wechselspannung erzeugten Kapillarwellen usw.“ (Eingeg. am 10. August 1931) 132

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 14. Oktober 1931.

Seite

A. Güntherschulze und **F. Keller**, Steuerung der Glimmentladung an einer Netzkathode mittels einer dritten Elektrode hinter der Kathode. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1931) . . 133

A. Güntherschulze und **F. Keller**, Die Anregung von Spektrallinien durch den Stoß langsamer positiver Ionen. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 12 Abbild. (Eingegangen am 15. August 1931) 143

R. Mecke, Bandenspektra negativer Ionen. (Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1931) 155

E. Bengtsson und **E. Olsson**, Eine neue Untersuchung über die Banden des Silberhydrides. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1931) 163

Takesi Hayasi, Zur Theorie der Magnetostriktion. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1931) 177

P. Rehbinder, Verminderung der Ritzhärte bei Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe. Sklerometrie und Physik disperser Systeme. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1931) 191

J. Weiler, Bemerkung zur Intensität und Polarisation der Streulinien ringförmiger Kohlenwasserstoffe. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 14. August 1931) 206

E. Spiller, Die Abweichungen vom Lambertschen Cosinus-Gesetz bei glühendem Wolfram. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931) 215

H. Backhaus, Über die Schwingungsformen von Geigenkörpern. II. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931) 218

Erwin Papperitz, Theorie und Methode des Michelson-Versuches auf neuer Grundlage. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1931) . . 226

P. Grassmann, Zur Methodik des Ramaneffektes. (Eingeg. am 28. August 1931) 240

D. P. Ray-Chaudhuri, Die Winkelverteilung der Intensität von Ramanlinien. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1931) 242

M. Leontowitsch, Zur Kinetik der Schwankungen. (Eingeg. am 30. Juli 1931) 247

A. v. Hippel und **O. Stierstadt**, Bemerkungen zu unserer Arbeit: „Elektrische und magnetische Effekte an Metalldrähten bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung der Struktur". Mit einem Nachtrag von O. v. Auwers. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1931) . . 266

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 21. Oktober 1931.

Gerhard Schmidt, Über die Ionisierungsprozesse der α-Strahlen und ihre Messung im Millikan-Kondensator. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. August 1931) 275

Seiji Kaya und **A. Kussmann**, Ferromagnetismus und Phasengestaltung im Zweistoffsystem Nickel—Mangan. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 9 Abbildungen. (Eingeg. am 19. August 1931) 293

Seite

Erich Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931) 310

F. M. Penning, Über die Zündspannung von Ar—NO-Gemischen. (Mitteilung aus dem Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland). Mit 4 Abbildungen. (Eingeg. am 19. August 1931) 338

Hans Buchner, Magnetische Untersuchungen an organischen Substanzen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1931) 344

A. Langseth, Feinstruktur von Ramanbanden. I. Die Struktur der Ramanbanden des Tetrachlorkohlenstoffs und die Symmetrie des tetravalenten Kohlenstoffatoms. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1931) 350

W. L. Lewschin, Das Gesetz der Spiegelkorrespondenz der Absorptions- und Fluoreszenzspektren. I. Mit 10 Abbildungen. (Eingeg. am 6. August 1931) 368

W. L. Lewschin, Der Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenz der Farbstofflösungen und einige Folgen des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz. II. (Eingegangen am 6. August 1931) 382

Willi M. Cohn, Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. IV. Untersuchungen an Thorium und anderen Elementen in Gegenwart von Gasen. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1931) 392

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 28. Oktober 1931.

H. Schüler und **J. E. Keyston**, Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. (Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1931) 423

W. Zehden und **M. W. Zemansky**, Hyperfeinstruktur und Absorption der Quecksilberlinie 2537. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 7. September 1931) 442

R. Bowling Barnes und **M. Czerny**, Messungen am Na Cl und K Cl im Spektralbereich ihrer ultraroten Eigenschwingungen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1931) 447

Heinrich Kuhn, Zur Deutung der Quecksilberbanden. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1931) 462

M. von Laue, Zur Theorie des Doppelkristallspektrometers. Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 9. August 1931) 472

H. Stahl, Über den Einfluß von Druck und Fremdgasen bei der Intensitätsschwächung der Balmerlinien durch schwache magnetische Felder. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1931) 478

L. S. Ornstein und **W. Ch. van Geel**, Halleffekt und Gitterkonstanten der Gold-Silberlegierungen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 4 Abbildung. (Eingeg. am 9. September 1931) 488

M. Delbrück und **G. Gamow**, Übergangswahrscheinlichkeiten von angeregten Kernen. (Eingegangen am 21. August 1931) 492

M. Kersten, Bemerkungen zur Magnetostriktion ferromagnetischer Stoffe. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. September 1931) 500

Seite

Max Steenbeck, Die Feldstärke im normalen Kathodenfall. (Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin-Siemensstadt.) (Eingegangen am 10. September 1931) 505

W. S. Pforte, Zur Struktur der Ultrastrahlung. II. (Vergleichende Messungen an zwei Hochdruckionisationskammern.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1931) 511

H. Pose, Anregung des Fluorkerns zur H-Strahlemission. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1931) 528

P. N. Ghosh und **B. D. Chatterjee,** Ultrarote Absorptionsspektren von Bicarbonaten und Mercaptanen. Mit 4 Abbildungen. (Eingeg. am 7. Juni 1931) 542

Ernst Reichenbächer, Die Herkunft der trägen Masse. (Eingegangen am 27. August 1931) 553

M. J. O. Strutt, Bemerkung über die Hochfrequenzpermeabilität von Eisen und Nickel. (Eingegangen am 14. September 1931) 557

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 30. Oktober 1931.

Bengt Edlén, Das zweite Funkenspektrum der Kohle, C III. (Eingegangen am 17. September 1931) 559

R. Mannkopff, Über eine Bauart von Prismenspektrographen mit langer Brennweite. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1931) . . 569

S. Levy, Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VII. Teil: Anomale Dispersion in elektrisch angeregtem Helium. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1931) 578

M. W. Zemansky, Absorption der Cadmium-Resonanzstrahlung $\lambda = 2288$ Å und Lebensdauer des Cd $2\,^1P_1$-Zustandes. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1931) . . 587

Wilhelm Bonwitt und **Gerhart Groetzinger,** Über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen in elektrostatischen Feldern. (Aus dem III. Physikalischen Institut der Universität Wien.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1931) 600

Ernst Rexer, Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. II. Einfluß verschiedener Lösungsmittel und ihrer Ablösungsformen. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 9. August 1931) 613

D. Iwanenko, Die Beobachtbarkeit in der Diracschen Theorie. (Eingegangen am 18. August 1931) 621

Heinz Schindler, Übergangseffekte bei der Ultrastrahlung. Mit 12 Abbild. (Eingegangen am 19. August 1931) 625

P. W. Timofeev und **N. S. Chlebnikow,** Verstärkung des Stromes in Photozellen durch Gasentladung. Mit 14 Abbild. (Eingeg. am 21. August 1931) 658

Ernst Reichenbächer, Die Weltfunktion in dem vereinigten Wirkungsintegral der Gravitation, Elektrizität und Materie. II. (Eingeg. am 18. Sept. 1931) 669

Karl Novobatzky, Erweiterung der Feldgleichungen. (Eingegangen am 14. September 1931) 683

Seite

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 16. November 1931.

Rudolf Ladenburg und **Erwin Thiele**, Die Oszillatorenstärke der D-Linien. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 30. September 1931) 697

Johannes Jaumann, Die Formen der Lichtwelle, welche eine schwarze Temperaturstrahlung repräsentiert. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1931) 700

W. Elenbaas, Intensitätsmessungen an der Neonsäule. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1931) 715

E. Segrè und **C. J. Bakker**, Der Zeemaneffekt von Quadrupollinien bei den Alkalien. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1931) 724

A. Faessler, Die Abhängigkeit des K-Spektrums des Schwefels von der chemischen Bindung bei Anregung mit Röntgenstrahlen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. September 1931) 734

W. Graffunder und **Erich Heymann**, Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Molekularpolarisationen einiger binärer Flüssigkeitsgemische. (Aus dem Physikalischen Institut und dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a./M.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1931) 744

Bengt Edlén, Das zweite Funkenspektrum des Bors, B III, im Gebiet 5000 bis 2000 Å. (Eingegangen am 9. Oktober 1931) 763

O. Klein, Zur quantenmechanischen Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre. (Eingegangen am 25. Juli 1931) 767

S. Mrozowski, Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1931) 776

W. Kuntze, Elastische Querdehnungen und räumliche Spannungen bei Einkerbungen. (Vorläufige Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem.) Mit 6 Abbild. (Eingegang. am 21. September 1931) 785

Kiyoshi Murakawa, Untersuchungen über die Hyperfeinstruktur von Spektrallinien. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1931) . . . 793

Gerhard Haenzel, Über Lösungen der Gravitationsgleichungen Einsteins. (Eingegangen am 29. September 1931) 798

Luigi Platti, Ein auf innerer Diffusion beruhendes Flimmerphotometer. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Oktober 1931) 803

H. Schlechtweg, Zeit und Spannung in der Mechanik homogener Kontinua. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1931) 811

C. Leiss, Über neuere Spiegel-Spektrometer (Monochromatoren) mit einfacher und doppelter Zerlegung für das Gebiet von 0,2 bis 4 μ. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1931) 822

Autorenregister 829

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Gitter im Dunkelraum.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1931.)

1. Wird ein den Entladungsquerschnitt vollständig abschließendes Netzgitter in den Fallraum einer Glimmentladung gebracht, so wird die Stromdichte der Glimmentladung dadurch um so mehr verringert, die Fallraumdicke vergrößert, je mehr das Gitter der Kathode genähert wird. — 2. Wird das Potential des in konstantem Abstand von den Elektroden befindlichen Gitters kontinuierlich von dem der Kathode auf das der Anode bei konstant gehaltenem Kathodenfall überführt, so erreicht der Strom ein steiles Maximum, das vermutlich angibt, wann das Gitter sich auf dem Potential seines Ortes im Fallraum befindet, und nimmt dann bis auf Null ab, wenn das Gitterpotential gleich dem Anodenpotential wird. — 3. Wird bei konstanter Spannung zwischen Gitter und Anode die Spannung zwischen Gitter und Kathode gesteigert, so wächst der Strom stark verzögert an: Eine alleinige Erhöhung des Feldes vor der Kathode ist wenig wirkungsvoll. — 4. Wird bei konstanter Spannung zwischen Gitter und Kathode die Spannung zwischen Gitter und Anode gesteigert, so wächst der Strom stark beschleunigt, wie bei einer gewöhnlichen Glimmentladung: Das Feld im Fallraum in der Nähe des Glimmlichtes ist für den Strom viel wichtiger als das Feld in der Nähe der Kathode.

Gelegentlich ist versucht worden, den Potentialverlauf im Fallraum der Glimmentladung mit Sonden zu ermitteln. Dagegen ist unseres Wissens noch niemals ein Dunkelraum durch ein den gesamten Entladungsquerschnitt ausfüllendes Gitter in zwei Teile zerlegt worden. Und doch lassen sich auf diese Weise interessante Aufschlüsse über das Wesen des Dunkelraumes erwarten.

Versuche, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den folgenden haben, liegen vor von Kossel[1]). Dieser hatte sich zum Ziel gesetzt, zu untersuchen, ob die Elektronen aus einer Glimmentladungskathode mit wesentlicher Anfangsgeschwindigkeit austreten. Er verwandte zu seinen Versuchen eine Art versenkte Kathode und kam zu dem Ergebnis, daß die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen sehr gering ist.

Bei den folgenden Versuchen war das Ziel, eine den ganzen Entladungsquerschnitt ausfüllende Netzelektrode im Dunkelraum zu verschieben und ihren Einfluß auf die Entladung dabei zu untersuchen. Voraussetzung dafür waren Hittorfsche Dunkelräume von 10 cm und

[1]) W. Kossel, Jahrb. d. Radioakt. **18**, 326, 1921.

mehr Dicke, woraus sich die Verwendung eines großen Entladungsgefäßes ergab. Es wurde also zu den Versuchen ein großer Rezipient von 42 cm lichter Weite und 50 cm Höhe benutzt. Die aus Schmiedeeisen bestehende Grundplatte diente als Anode, eine oben im Rezipienten angeordnete kreisförmige Elektrode aus Elektronmetall (Mg-Al-Legierung) von 40 cm Durchmesser als Kathode. Gegen Herumgreifen der Entladung war sie durch eine isoliert in 2 mm Abstand darüber gelegte Al-Scheibe geschützt. Zwischen Anode und Kathode hing das Gitter an drei Schnüren, die durch drei Glasröhren zu drei Drehschliffen unterhalb der Grundplatte geführt waren, so daß es in der Höhe beliebig eingestellt werden konnte. Es bestand aus einem Nickelnetz von 1,37 mm Maschenweite und 0,3 mm Drahtdicke, das straff auf einen Eisenring gespannt war, der sich möglichst

Fig. 1.

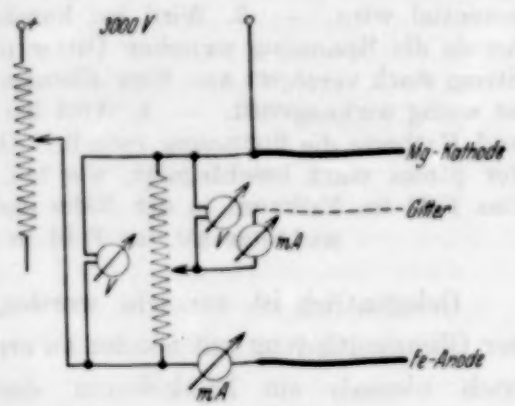


Fig. 2.

unmittelbar der Glaswand anschmiegte. Die Rezipientenglocke war mit Picein aufgekittet, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß kein Picein in den Innenraum gelangte. Da der Rezipient nicht ausgeheizt werden konnte, mußte die Reinigung durch wiederholtes Spülen und Pumpen bei durchgehender starker Entladung erreicht werden, was im allgemeinen mehrere Tage in Anspruch nahm, dann aber mit Hilfe der Getterwirkung der Elektronelektrode gelang.

Fig. 1 ist eine Photographie des Rezipienten.

Versuche. Fig. 2 gibt die Schaltung wieder. Hiernach war die Eisenelektrode stets Anode, die Elektronmetallplatte stets Kathode. Das Potential des Gitters wurde zwischen den beiden Grenzpotentialen variiert. Gemessen wurden Gesamtspannung; Spannung Gitter—Kathode; Gesamtstrom zur Anode und Strom zum Gitter. Aus beiden wurde durch Differenz-

bildung der Kathodenstrom berechnet. Ferner wurde mit dem Kathetometer die Dunkelraumdicke ermittelt. Eine derartige in Neon von 0,055 mm Druck durchgeführte Messung, bei der der Abstand des Gitters von der Kathode 1,0 cm betrug, ergab die Werte der Fig. 3. Ein völlig entsprechendes Verhalten zeigte sich in Helium.

Fig. 3 zeigt:

1. Bei der Spannung Null zwischen Gitter und Kathode fließt bereits ein beträchtlicher Strom auf die Kathode. Die bis zum Gitter beschleunigten

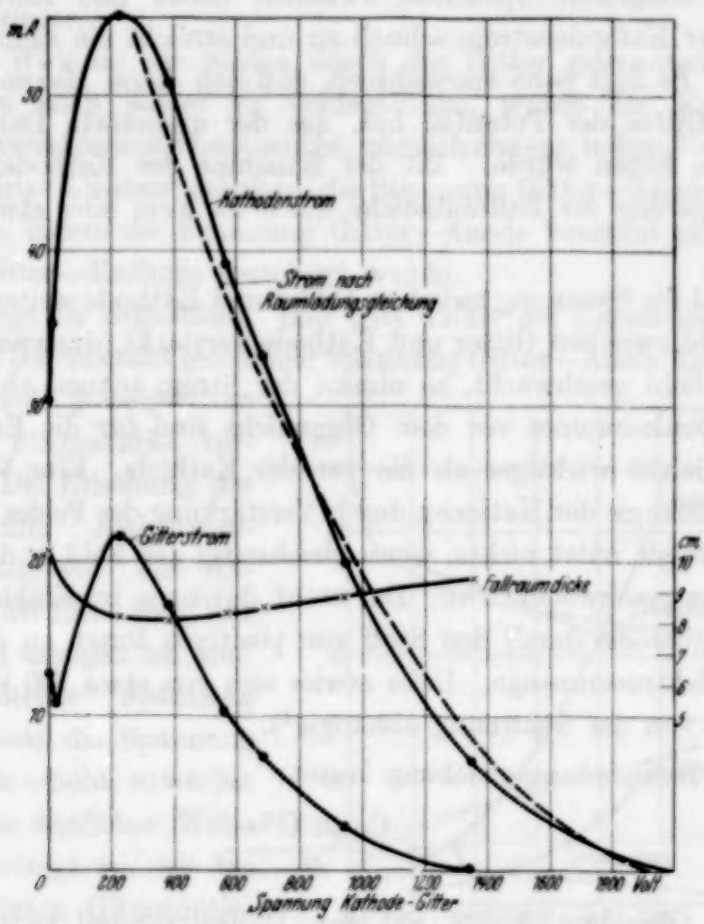


Fig. 3. Neon. Kathodenfall 2000 Volt. $p = 0{,}0550$ mm Hg.

Kationen stoßen durch die Lücken hindurch auf die Kathode. Der Lückenquerschnitt beträgt 56% des Gesamtquerschnitts. Demnach wäre zu erwarten, daß der Gitterstrom bedeutend größer wäre als der Kathodenstrom, weil doch die Kationen in dem Raum zwischen Gitter und Kathode, in dem nur noch das schwache Durchgriffsfeld herrscht, einen Teil ihrer zuvor gesammelten Energie durch Zusammenstöße wieder verlieren sollten.

Denn der Abstand Gitter—Kathode von 1 cm entspricht 86 Weglängen im Neon.

Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Der Kathodenstrom ist bei He etwa das Doppelte, bei Ne etwa das 2,5fache des Gitterstromes. Das muß zwei Ursachen haben. Erstens werden leichter Elektronen an Elektronmetall (Mg-Al) abgelöst als an Nickel. Zweitens aber können die positiven Ionen unmöglich einen wesentlichen Bruchteil ihrer Energie zwischen Gitter und Kathode verloren haben.

2. Mit steigender Spannung zwischen Gitter und Kathode nimmt zunächst der Kathodenstrom schnell zu und erreicht ein ziemlich scharfes Maximum. Es liegt nahe anzunehmen, daß sich dieses Maximum einstellt, wenn das Gitter das Potential hat, das der ungestörte Dunkelraum an seinem Orte haben würde. Mit der Zunahme des Kathodenstromes ist eine Verringerung der Fallraumdicke um etwa 2 cm oder etwa 20% verbunden.

3. Wird die Spannung zwischen Gitter und Kathode weiter vergrößert, also das Feld zwischen Gitter und Kathode verstärkt, das zwischen Gitter und Glimmlicht geschwächt, so nimmt der Strom schnell ab. D. h., die Teile des Dunkelraumes vor dem Glimmlicht sind für die Entladung im anomalen Gebiet wichtiger als die vor der Kathode. Eine Vergrößerung der Aufprallenergie der Kationen durch Verstärkung des Feldes unmittelbar vor der Kathode nützt nichts, wenn gleichzeitig das Feld in der Nähe des Glimmlichtes geschwächt wird. Das steht durchaus im Einklang mit den Versuchen über die durch den Stoß von positiven Ionen an der Kathode abgelöste Elektronenmenge. Diese erwies sich von etwa 500 Volt an auch kaum noch von der Spannung abhängig[1]).

4. Die Raumladungsgleichung lautet:

$$j = \frac{\text{Const } U^{3/2}}{d^2}.$$

Wird diese Gleichung, Fig. 3, auf den Dunkelraumteil zwischen Gitter und Glimmlicht angewandt, so ergibt sich die gestrichelte Kurve für den Verlauf des Stromes. Sie paßt sich der wirklichen Stromabnahme erstaunlich gut an, ein Zeichen, daß auch hier wieder die Raumladungsgleichung die Erscheinung beherrscht. Das Auffallende dabei ist, daß sich j in Abhängigkeit von U gerade derart ändert, daß d teils nahezu, teils völlig konstant bleibt, so daß sich ein durch die abnehmende Strom-

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **68**, 162, 1931.

stärke allmählich verschwindender Dunkelraum konstanter Dicke ergibt, ein für den Dunkelraum sehr ungewohntes Verhalten.

5. Ein Vergleich mit einer Glimmentladung ohne Gitter im Dunkelraum ergibt, daß das Gitter den Strom stark schwächt, die Fallraumdicke stark vergrößert. Bei den Verhältnissen der Fig. 3, Neon von 0,055 mm Druck und einem Kathodenfall von 2000 Volt ist der Strom einer ungestörten Entladung beträchtlich größer als 1 Amp., so daß er in der gewählten Anordnung nicht mehr gemessen werden konnte, gegenüber den maximal 55 mA der Fig. 3. Die Fallraumdicke ist bei ungestörter Entladung entsprechend geringer.

Um die Wirkung der beiden durch das Gitter getrennten Teile des Dunkelraumes noch weiter zu verdeutlichen, wurde der Kathodenfall auf zweierlei verschiedene Weise erhöht, nämlich erstens, indem die Spannung Kathode—Gitter konstant gehalten, die Spannung Gitter—Anode gesteigert und zweitens, indem die Spannung Gitter—Anode konstant gehalten, die Spannung Gitter—Kathode gesteigert wurde.

Fig. 4 zeigt die Ergebnisse. Hier tritt wieder der Unterschied deutlich hervor. Wird bei konstant gehaltener Spannung Gitter—Anode die Spannung Gitter—Kathode gesteigert, so wächst die Stromstärke verzögert an. Die Erhöhung der Kationen- und Elektronengeschwindigkeit vor der Kathode nutzt der Entladung nur wenig. Wird dagegen bei konstant gehaltener Spannung Gitter–Kathode die Spannung Gitter–Anode erhöht, so wächst der Strom in ähnlicher Weise stark beschleunigt an, wie bei einer ungestörten Glimmentladung im anomalen Gebiet. Also ist die Feldstärke in der Nähe des Glimmlichtes das Entscheidende. Die Dunkelraumdicke nimmt im ersten Falle anfangs sehr stark, im zweiten Falle nur wenig ab.

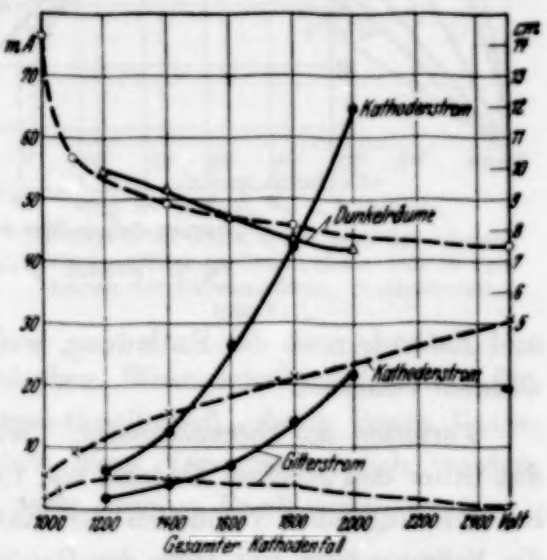


Fig. 4. Neon. $p = 0{,}0550$ mm Hg.
——— Spannung Gitter–Kathode konstant 400 Volt, Spannung Gitter—Anode gesteigert.
– – – Spannung Gitter—Anode konstant 1000 Volt, Spannung Gitter–Kathode gesteigert.

Soll die Wirkung des Gitterpotentials auf den Strom bei verschiedenen Kathodenfällen verglichen werden, so ist es gut, einen Vergleichsmaßstab

zu wählen. Das ist im folgenden in der Weise geschehen, daß der Strom stets in Prozenten des Maximalstromes und die Gitterspannung stets in Prozenten der Gesamtspannung angegeben wurden. So wurden die Kurven der Fig. 5 erhalten. Sie zeigt, daß die bei Fig. 3 erwähnte gute Befolgung der Raumladungsgleichung erst bei hohem Kathodenfall zwischen 2000 und 3000 Volt gilt. Bei kleinem Kathodenfall bauchen sich die Kurven stark auf, d. h., hier nützt die Verstärkung des Feldes zwischen Gitter

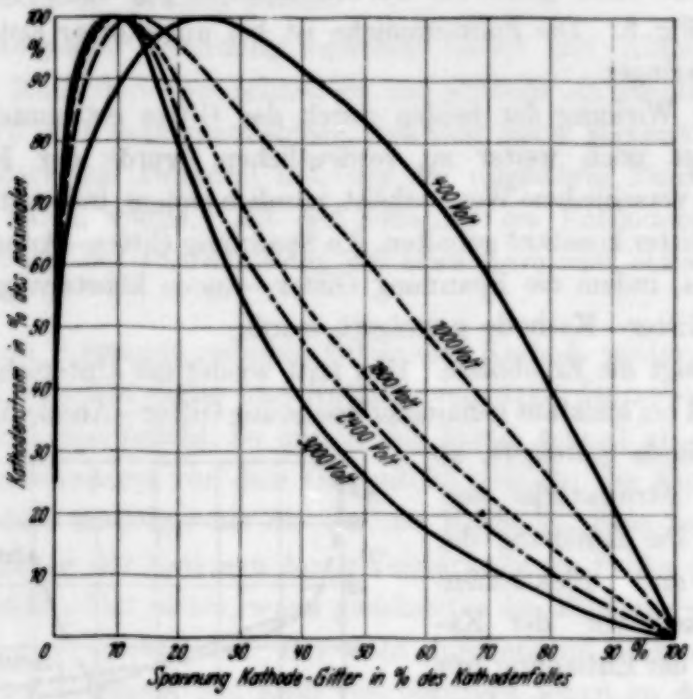


Fig. 5. Helium. $p = 0{,}0885$ mm Hg.

und Kathode noch der Entladung, weil hier die Elektronenablösung noch dadurch zunimmt.

Variation des Gitterabstandes. Während bisher bei allen Versuchen das Gitter den gleichen Abstand von 1,0 cm von der Kathode hatte, wurde bei den folgenden Versuchen der Kathodenfall konstant auf 1500 Volt, die Fallraumdicke mit Hilfe des Gasdruckes konstant auf 16 cm gehalten und der Abstand des Gitters von der Kathode variiert. Dabei gelang es bei größeren Gitterabständen nicht, die gesamte Kurve aufzunehmen. Sobald sich das Gitterpotential zu sehr dem der Kathode näherte, schlug die Entladung zwischen Gitter und Gefäßwand zur anderen Gitterseite hindurch. Immerhin gelang es, die Kurven bis zum Maximum aufzunehmen. Nach der Annahme, daß das Maximum erreicht wird, wenn das Gitter gerade das Potential seines Ortes hat, leuchtet es ein, daß die Entladung

um das Gitter herumzugreifen sucht, sobald versucht wird, dieses Maximum zu überschreiten, weil dann auf der der Kathode zugekehrten Seite auch eine Entladung möglich wird, sobald der Abstand Gitter—Kathode dazu ausreicht. Bei kleinen Gitterabständen ist das noch nicht der Fall, so daß bei ihnen die Entladung nicht herumschlägt.

Fig. 6 enthält die Ergebnisse der Messungen. Sie zeigt, daß erstens die Stromschwächung durch das Gitter um so geringer wird, je mehr das Gitter dem Glimmlicht genähert wird, zweitens, daß das Maximum des Stromes bei um so höheren Spannungen zwischen Gitter und Kathode eintritt, je weiter das Gitter von der Kathode entfernt ist. Und zwar ergibt sich im großen und ganzen ein annähernd linearer Anstieg der Spannung vom Glimmlicht zur Kathode, wie er nach der Broseschen Feldverteilung für den größeren Teil des Fallraumes besteht.

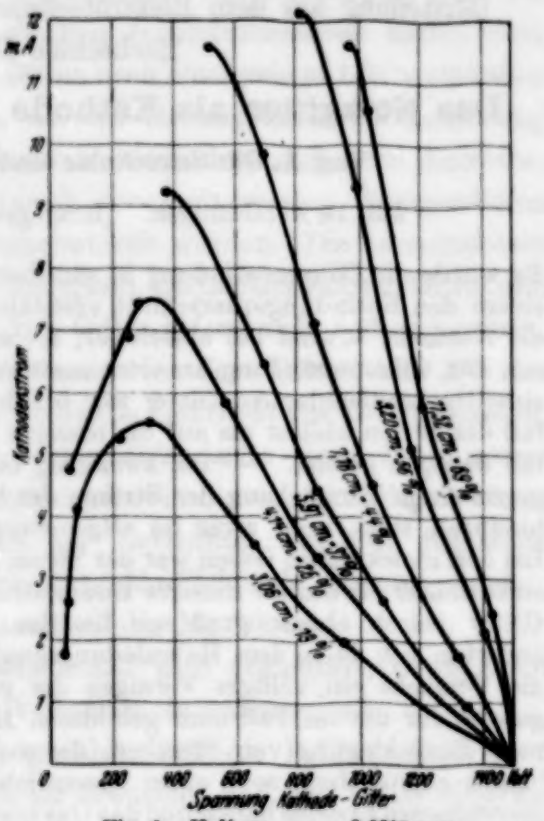


Fig. 6. Helium. $p = 0{,}0208$ mm.
Die Zahlen an den Kurven sind der Abstand Kathode—Gitter in Zentimetern und in Prozenten der Fallraumdicke. Kathodenfall 1500 Volt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und Herrn Dr. Karl Mey, Direktor bei der Osram-Gesellschaft, durch deren Unterstützung mit Apparaten und Mitteln diese Versuche möglich wurden, möchten wir auch an dieser Stelle dafür unseren Dank sagen.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Das Netzgitter als Kathode einer Glimmentladung.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1931.)

Es wurde die Glimmentladung in sämtlichen Edelgasen, sowie H_2, N_2, O_2 an einem den Entladungsquerschnitt vollständig sperrenden Netzgitter aus Nickel als Kathode, sowohl bei einseitiger, als auch bei zweiseitiger Beaufschlagung mit der Glimmentladung an einer massiven Eisenkathode verglichen. — Bei einseitig beaufschlagtem Gitter war bei den Edelgasen bei kleinem Kathodenfall der Strom kleiner als auf die massive Eisenkathode, bei hohem Kathodenfall dagegen größer. — Bei zweiseitig beaufschlagtem Gitter fand stets eine gegenseitige Verstärkung der Ströme der beiden Seiten durch die Gitterlücken hindurch statt, und zwar im allgemeinen auf zwei- bis dreifachen Wert. — Bei den molekularen Gasen war der Strom auf das einseitig beaufschlagte Gitter stets kleiner als auf die massive Eisenkathode, die Verstärkung bei zweiseitigem Gitter jedoch ebenso groß wie bei den Edelgasen. Die Dunkelraumdicken änderten sich dabei dem Raumladungsgesetz entsprechend. — Ferner ergaben die Versuche ein völliges Versagen der gaskinetischen Weglängen und Stoßgesetze für die im Fallraum gebildeten Kationen. Es zeigte sich, daß diese nach Zurücklegung von Strecken, die mehr als hundert gaskinetischen Weglängen entsprechen, noch einen wesentlichen Bruchteil ihrer im Fallraum aufgenommenen Energie haben und das Gas noch zum Leuchten anzuregen vermögen.

Wenn untersucht werden soll, wie sich ein Netzgitter sowohl bei einseitiger, als auch bei zweiseitiger Belastung als Kathode einer Glimmentladung im Vergleich zu einer gleich großen massiven Kathodenfläche verhält, so muß erstens die freie Weglänge der Maschenweite vergleichbar, der Fallraum der Glimmentladung also groß gegen die Maschenweite sein, da sonst das Gitter nicht als Ganzes wirkt. Das führt entweder zu äußerst feinen Netzen, oder zu sehr großen Gefäßdimensionen. Zweitens darf die Strombelastung nicht so groß sein, daß sich die Gitterdrähte stark erhitzen. Das führt zu geringen Gasdrucken und damit wiederum zu großen Gefäßdimensionen. Drittens muß verhindert werden, daß die Entladung um das Gitter herumgreifen kann, wenn das Gitter einseitig belastet werden soll. Es muß also den Entladungsquerschnitt lückenlos absperren. Aus diesen Gründen wurde für die Versuche ein großer Rezipient von 420 mm lichter Weite, 500 mm Höhe, 54 Liter Inhalt gewählt, der aus Fig. 5 einigermaßen zu erkennen ist. Die aus Schmiedeeisen bestehende Grund-

platte diente als eine Elektrode. Das Gitter bestand aus einem Nickelnetz von 1,37 mm Maschenweite von Drahtmitte zu Drahtmitte und 0,3 mm Drahtdurchmesser. Es war auf einen Eisenring gespannt, dessen Durchmesser nahezu gleich dem inneren Durchmesser des Rezipienten war. Da der Rezipient nicht überall den gleichen Innendurchmesser hatte, wäre nach seinem Überstülpen über das Gitter noch eine geringe Lücke zwischen Gitter und Gefäßwand geblieben, die ein Herumgreifen der Entladung ermöglicht hätte. Das wurde dadurch vermieden, daß zwei Lamettaketten, wie sie als Christbaumschmuck verwandt werden, kurzgeschoren und außen um den Drahtring herumgewickelt wurden. Die Lamettahaare dieser Ketten füllten dann, sich anschmiegend, die Lücke zwischen Gitter und Rezipientenwand vollständig aus. Das Gitter befand sich, fest angeordnet, 210 mm über der Grundplatte. 165 mm über dem Gitter, also 375 mm über der Grundplatte befand sich die dritte Elektrode aus Elektronmetall, einer Mg-Al-Legierung. Sie war 10 mm dick, hatte einen Durchmesser von nahezu 420 mm und war durch eine isoliert daraufgelegte dünne Al-Platte gegen das Herumgreifen der Entladung auf ihre Rückseite geschützt. Sie wird im folgenden stets Mg-Elektrode genannt werden, da ihr kathodisch wirksamer Bestandteil das Mg ist.

Die Diskussion der Versuchsergebnisse wird erleichtert, wenn zuvor erörtert wird, was bei derartigen Versuchen zu erwarten ist.

Wird der Gasdruck derartig gewählt, daß die Fallraumdicke groß gegen die Maschenweite ist, so ist zu erwarten, daß das Gitter sich wie eine einheitliche Elektrode verhält.

Diese Erwartung wurde durch die Versuche bestätigt.

Weiter läßt sich erwarten, daß bei gleichem Kathodenfall die von einem solchen Netzgitter aufgenommene Stromstärke eine andere ist, als die von einer massiven Kathodenfläche gleicher Gesamtgröße aufgenommene, weil ein Teil der auf die Netzkathode zufliegenden Kationen nicht die Netzdrähte trifft, sondern durch die Netzlücken hindurchstößt.

Nach den heutigen Anschauungen gelten die gaskinetischen Stoßgesetze zwar durchaus nicht für Elektronen, wohl aber für Kationen, die mit Atomen gleicher Masse, mit Atomen ihres eigenen Gases zusammenstoßen. Nach diesen Stoßgesetzen verlieren die Kationen bei jedem Zusammenstoß im Mittel die Hälfte ihrer kinetischen Energie. Nach zehn Zusammenstößen sollten sie also im Mittel noch $1/2^{10}$ oder noch $1\,^0/_{00}$ ihrer ursprünglichen Energie haben. Das heißt sie sollten unmittelbar hinter der Netzkathode im Gas sozusagen steckenbleiben, wodurch eine Raumladung entstehen sollte, die sie zum Gitter zurücktreibt, auf dem sie ohne wesent-

liche Energie ankommen. Über das Ionisierungsvermögen der Kationen im Gase ist wenig bekannt. Es wird als sehr gering angesehen. Die durch die Netzlücken stoßenden Kationen scheinen also für den Ionisierungsvorgang an der Kathode im wesentlichen verloren zu sein, woraus folgen würde, daß ein Gitter als einseitig beaufschlagte Kathode bei gleichem Kathodenfall beträchtlich weniger Strom aufnimmt, als eine massive Kathode gleichen Materials.

Diese Erwartung war unter Umständen erfüllt, unter Umständen aber durchaus nicht.

Aus den gleichen Gründen ist bei einem zweiseitig beaufschlagten Gitter zu vermuten, daß die durch die Gitterlücken auf die andere Seite hindurchstoßenden Kationen dort die positive Raumladung beträchtlich erhöhen und dadurch den Strom schwächen, so daß der dem zweiseitig beaufschlagten Gitter von einer Seite zufließende Strom noch kleiner sein sollte, als der des einseitig beaufschlagten.

Dieses wird noch deutlicher durch Vergleich mit der Hohlkathodenwirkung. Bei einer Hohlkathode wenden die beiden Kathodenhälften ihre negativen Glimmlichter, also gewissermaßen ihre Vorderseiten einander zu. Sie schießen sich gegenseitig Elektronen zu, die die positive Raumladung schwächen und dadurch den Strom bis auf das Mehrhundertfache verstärken[1]). Hier dagegen wenden die beiden Dunkelräume ihre Kathodenseiten, also ihre Rückseiten einander zu, schießen sich gegenseitig positive Ionen zu, die die positive Raumladung verstärken, also den Strom schwächen sollten.

Diese zweite Erwartung war niemals erfüllt.

Versuche. Für sämtliche fünf Edelgase, sowie Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff wurden bei einer Anzahl Drucke als Funktion des Kathodenfalles aufgenommen:

1. i_{Fe} und d_{Fe}, Strom und Dunkelraum an der Eisenelektrode als Kathode;

2. i_e und d_e, Strom und Dunkelraum am einseitig beaufschlagten Netzgitter als Kathode, während die Eisenelektrode Anode und die Mg-Elektrode mit dem Gitter kurzgeschlossen war;

3. i_{zw} und d_{zw}, die Hälfte des auf das zweiseitig beaufschlagte Gitter als Kathode fließenden Stromes und das Mittel aus beiden auf beiden Seiten des Gitters beobachteten Dunkelräumen, wobei die beiden anderen Elektroden parallel als Anoden verwandt wurden.

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. techn. Phys. **11**, 49, 1930.

Die verschiedenen Werte werden als Kurven wiedergegeben. Aus ihnen wurden weiter berechnet die Verhältnisse:

$$1.\ v_e = \frac{\text{Strom auf einseitiges Gitter}}{\text{Strom auf Eisenkathode}},$$

$$2.\ v_{zw} = \frac{^1/_2 \text{ Strom auf zweiseitiges Gitter}}{\text{Strom auf Eisenkathode}},$$

$$3.\ v_{verst} = \frac{^1/_2 \text{ Strom auf zweiseitiges Gitter}}{\text{Strom auf einseitiges Gitter}}.$$

Sie sind in Tabellen zusammengestellt.

Da der große Rezipient nicht durch Erhitzen entgast werden konnte, denn die Glasglocke war mit Picein aufgekittet, wurde er vor Beginn der Versuche tagelang mit Edelgas unter schwerer Glimmbelastung aller Elektroden gespült, bis das Edelgas völlig rein blieb. Dabei leistete die Getterung durch die große Mg-Kathode sehr gute Dienste. Auch bei Übergang von einem Edelgas zum nächsten wurde wiederholt gespült. Unmittelbar vor dem Rezipienten befand sich eine Falle mit flüssiger Luft. Spuren von Wasserstoff waren nach Spektralaufnahmen bisweilen zugegen.

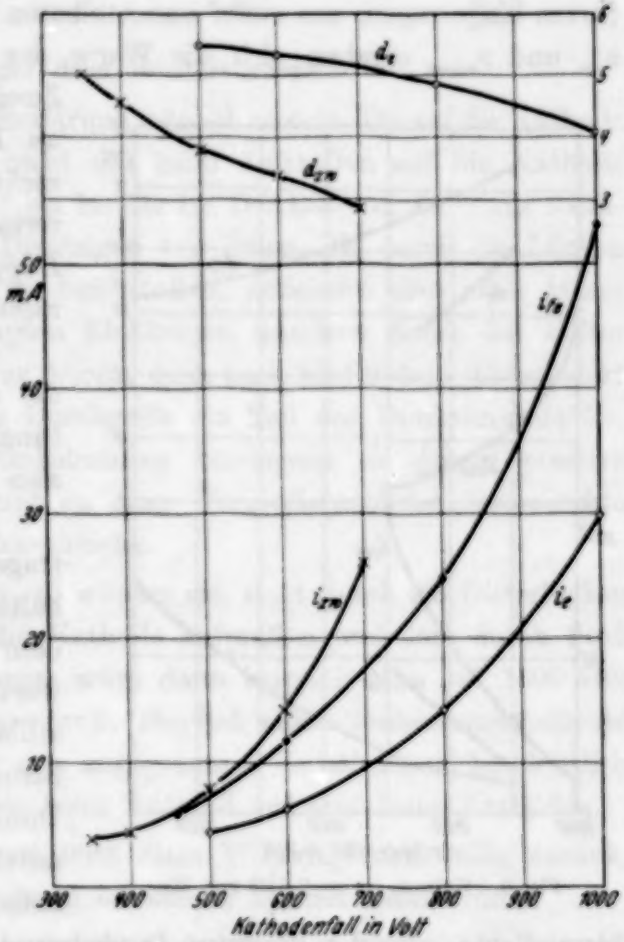


Fig. 1. Helium. $p = 0{,}191$ mm Hg.

I. Helium. Fig. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen den drei Strömen, sowie den Dunkelräumen und dem Kathodenfall für den höchsten angewandten Druck von 0,199 mm. Die Figur entspricht durchaus nicht den Erwartungen. Zwar beträgt bei gleichem Kathodenfall der von der einseitigen Gitterkathode aufgenommene Strom der Erwartung entsprechend

Tabelle 1. Helium.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
500	0,58	1,26	2,19
600	0,55	1,33	2,38
700	0,55	1,49	2,71
800	0,58	—	—

nur etwa 57% des von der Eisenkathode aufgenommenen. Aber bei zweiseitiger Beaufschlagung des Gitters ist der das Gitter von einer Seite treffende Strom nicht kleiner als bei einseitiger Beaufschlagung, sondern viel größer, größer noch als bei einer massiven Eisenkathode. Denn in Fig. 1 ist, wie erwähnt, die Hälfte des bei zweiseitiger Beaufschlagung auf das Gitter gehenden Stromes, also der das Gitter von einer Seite treffende Strom eingetragen, um einen unmittelbaren Vergleich zu haben. Für v_e, v_{zw} und v_{verst} ergeben sich die Werte der Tabelle 1. Das heißt also: *Zwei Kathodenfallräume, die Rücken an Rücken liegen, schwächen sich nicht nur nicht gegenseitig, sondern verstärken sich auf mehr als das Doppelte und diese Verstärkung nimmt mit dem Kathodenfall zu.*

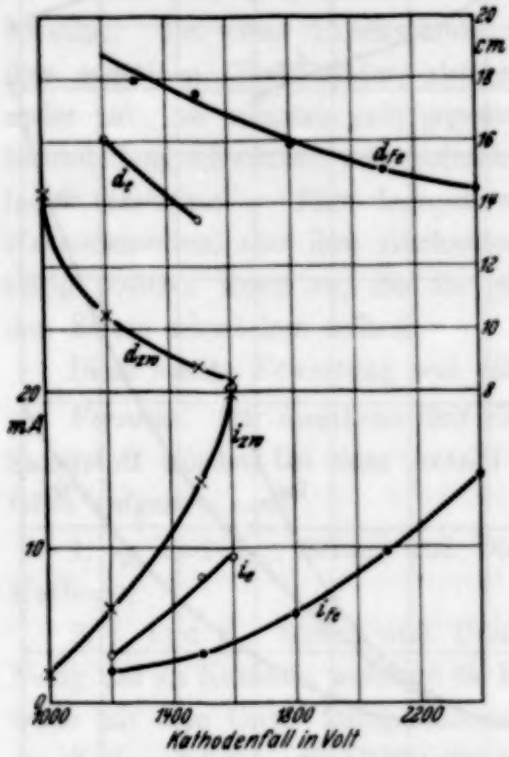


Fig. 2. Helium. $p = 0{,}0491$ mm Hg.

Die Annahmen, auf denen die eingangs angeführten Erwartungen aufgebaut wurden, müssen also falsch sein.

Die in Fig. 2 ebenfalls eingetragenen Dunkelraumdicken d verhalten sich völlig so, wie es nach dem Raumladungsgesetz zu erwarten ist. Das einseitig beaufschlagte Gitter hat die kleinste Stromdichte, also den dicksten Dunkelraum, das Eisen in beidem mittlere Werte, das zweiseitig beaufschlagte Gitter die größte Stromdichte, also den dünnsten Dunkelraum, und da die Stromdichte am zweiseitig beaufschlagten Gitter mit dem Kathodenfall schneller steigt, als am einseitig beaufschlagten, nimmt die Dunkelraumdicke auch schneller ab.

Die Zunahme der erwähnten Verstärkung mit der Spannung führt sogleich zu dem nächsten Versuch, mit viel geringerem Gasdruck zu viel höheren Spannungen vorzudringen. Fig. 2 zeigt das Ergebnis.

Hier werden die Erscheinungen noch erstaunlicher. Bereits das einseitig beaufschlagte Gitter nimmt mehr als den doppelten Strom auf, wie die massive Eisenkathode, und das zweiseitig beaufschlagte noch mehr.

In Zahlen ergibt sich

Tabelle 2. Helium.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
1200	1,55	3,10	2,00
1400	2,37	3,89	1,64
1600	2,38	5,00	2,10

Die Dunkelräume folgen wieder dem Raumladegesetz.

Hier scheint uns nur eine Erklärung möglich zu sein: Die auf die Kathode zufliegenden Kationen lösen nicht nur beim Auftreffen auf die Kathode Elektronen ab, sondern vermögen bereits im Dunkelraum durchaus merklich das Gas zu ionisieren. Diejenigen von ihnen, die durch die Lücken zwischen den Gitterdrähten hindurchstoßen, ionisieren also auch hinter dem Gitter. Die dort erzeugten Elektronen wandern durch das Gitter hindurch zurück und weiter zur Anode, denn auch hinter dem Gitter wirkt noch infolge des sogenannten Durchgriffs ein Teil des Dunkelraumfeldes. Beim Durchwandern des Dunkelraumes verringern sie dessen positive Raumladung und führen damit zu einer Vergrößerung der Stromdichte und einer Abnahme der Fallraumdicke.

Wäre die Kathode massiv, so würden sie, statt durch die Gitterlücken zu stoßen, unmittelbar auf die Kathode aufprallen und dort durch Stoß Elektronen ablösen. Der Strom wäre dann beispielsweise bei 1500 Volt Kathodenfall weniger als halb so groß. Folglich ist die Ionisierungsausbeute der Kationen im Gase unter den angegebenen Verhältnissen beträchtlich mehr als doppelt so groß, wie beim Aufprall auf eine feste Kathode.

Bei etwa 600 Volt dagegen tritt diese Wirkung noch völlig zurück, wie Fig. 1 zeigt. Der Gitterstrom ist kleiner als der Eisenstrom.

Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß es hier nicht allein auf den Kathodenfall, sondern ebenso sehr auf den Gasdruck, d. h. die freie Weglänge ankommt. Bei gegebenem Gasdruck ist das Verhältnis v_e vom Kathodenfall kaum abhängig, wie Tabelle 1 zeigt.

Daß der Gasdruck hierbei eine große Rolle spielt, ist ohne weiteres verständlich. Bei hohem Gasdruck würde sich jeder Gitterdraht mit einer eigenen Glimmhaut umhüllen und eine spezielle Gitterwirkung überhaupt fehlen. Erst wenn die freie Weglänge mit den Gitterdimensionen vergleichbar wird, beginnt sich ein homogener Fallraum vor dem Gitter als Ganzem auszubilden, und je geringer der Gasdruck, also je größer die freie Weglänge im Vergleich zur Maschenbreite wird, um so weniger Kationen werden beim Passieren der Maschenlücken von den Gitterdrähten eingefangen. Es müßte also eigentlich, um unmittelbar vergleichbare Verhältnisse zu haben, die Maschenbreite im gleichen Maße verkleinert werden, wie die freie Weglänge, was allerdings bei den vorliegenden Versuchen praktisch undurchführbar war.

Hiermit ist aber noch keineswegs das Verhalten des zweiseitig beaufschlagten Gitters erklärt. Denn selbst wenn bei den hohen Spannungen die Kationen in dem anderen Dunkelraum ionisieren, wie im vorstehenden gezeigt worden ist, so vergrößern sie dadurch zwar einerseits den Strom, aber viel stärker die stromhindernde Raumladung. Denn das entstandene Elektron verschwindet infolge seiner großen Beweglichkeit sehr schnell, das entstandene Kation infolge seiner großen Masse sehr langsam. Das stoßende Kation aber wird im Gegenfelde gebremst und muß umkehren. Dadurch verweilt es unverhältnismäßig lange im Fallraum und bedingt eine enorme Raumladung. Es müßte also hiernach der Strom geschwächt werden.

Die Erklärung des Verhaltens des zweiseitig beaufschlagten Gitters wird beim folgenden Gas, beim Neon, gegeben werden.

Hier sei noch abschließend auf Fig. 3 und Tabelle 3 hingewiesen, die für He v_e, v_{zw} und v_{verst} in Abhängigkeit vom Kathodenfall geben, wozu die Werte bei gleichem Kathodenfall, aber verschiedenen Gasdrucken

Tabelle 3. Helium.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
500	0,617	1,26	2,04
600	0,662	1,412	2,13
700	0,663	1,490	2,25
800	0,800	1,690	2,11
1000	0,903	1,740	1,93
1200	1,28	2,63	2,05
1400	2,37	3,89	1,64
1600	2,38	5,00	2,10
		Mittel	2,03

gemittelt sind. Sie zeigen, daß v_e und v_{zw} mit dem Kathodenfall beschleunigt ansteigen. Bei 1030 Volt wird v_e größer als 1, die Ionisierung der Kationen im Gas also wirksamer als auf der Kathode. v_{verst} ist nahezu konstant, so daß es gemittelt werden kann und einen für He charakteristischen Wert ergibt.

II. Neon. Bei Neon zeigt sich typisch das gleiche Bild wie bei Helium. Bei großem Druck und kleinem Kathodenfall ist der Strom bei einseitig beaufschlagtem Gitter am kleinsten, der Strom auf die Eisenkathode liegt

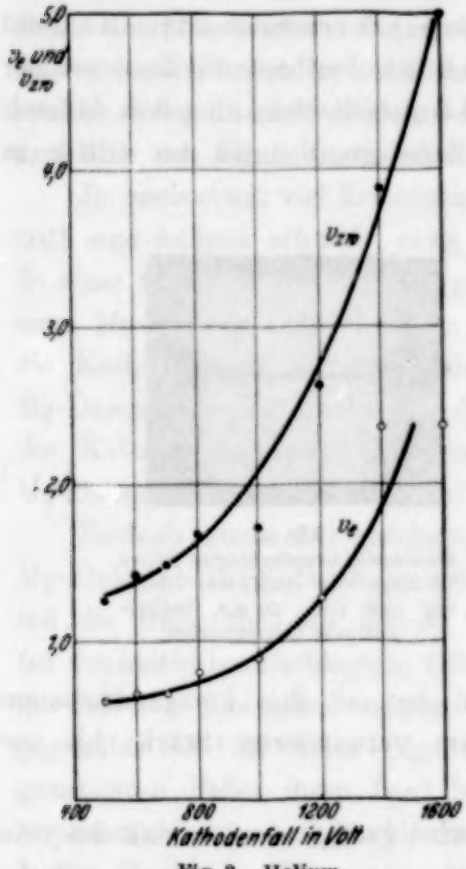


Fig. 3. Helium.
Mittelwerte von v_e und v_{zw}.

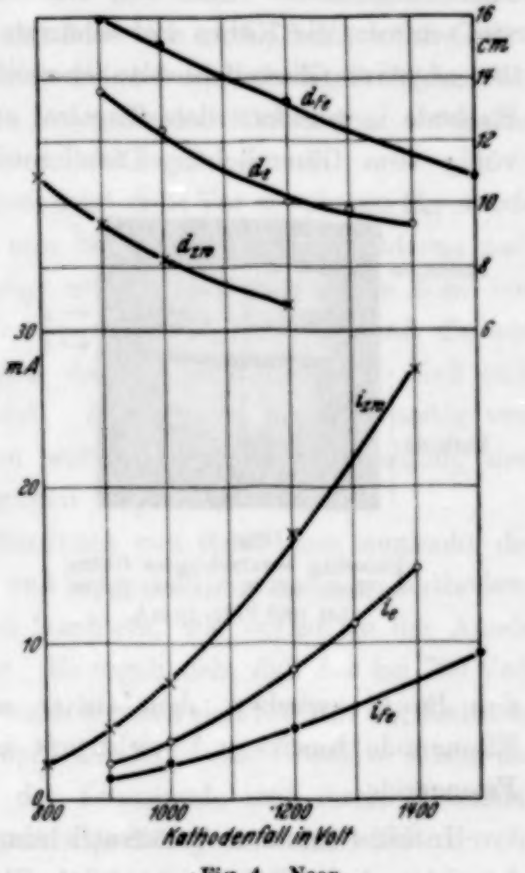


Fig. 4. Neon.
$p = 0{,}0215$ mm Hg.

in der Mitte, der Strom auf eine Seite des zweiseitig beaufschlagten Gitters ist am größten.

Bei kleinem Druck und hohen Kathodenfällen (Fig. 4) ist bereits bei einseitig beaufschlagtem Gitter der Strom größer, als bei der massiven Eisenkathode.

Die Dunkelräume folgen auch hier dem Raumladegesetz.

Bei Neon zeigt sich aber eine sehr schöne optische Erscheinung, die bei He in dieser Stärke fehlt. Fig. 5 gibt eine Glimmentladung mit Gitter-

kathode. Die obere Elektrode ist die Mg-Platte als Anode, in der Mitte das Gitter als Kathode, das mit der unten befindlichen Eisenelektrode unmittelbar verbunden ist. Fig. 5 zeigt, daß der Dunkelraum unter dem Glimmlicht mit scharfer Kante bei *a* einsetzt. Daß diese Kante leicht gekrümmt ist, liegt daran, daß sich die Linse des photographischen Apparates in der Höhe des Gitters befand, ist also eine perspektivische Erscheinung. Der Dunkelraum reicht aber nur bis *b*, bis zur Hälfte des Weges von der Glimmkante bis zur Kathode. Dort setzt ebenfalls mit recht scharfer Kante eine starke Aufhellung ein. Die Erscheinung ist in Wirklichkeit viel schöner, die Kante viel schärfer, als Fig. 5 erkennen läßt. Während das negative Glimmlicht bläulich-weißlich ist, leuchtet die Zone vor der Kathode in wundervollem Ziegelrot und unterscheidet sich schon dadurch völlig vom Glimmlicht. Diese rote Zone greift durch das Gitter in

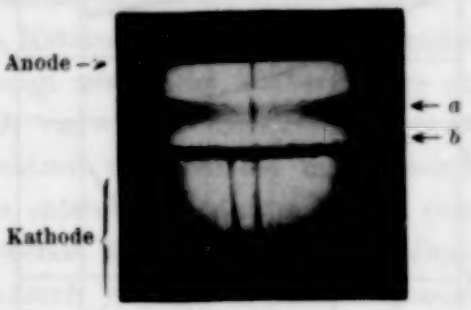


Fig. 5.
Einseitig beaufschlagtes Gitter in Neon von 0,0314 mm Druck bei 1000 Volt, 10 mA.

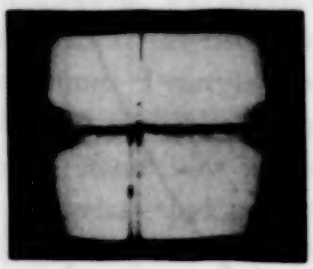


Fig. 6.
Zweiseitig beaufschlagtes Gitter in Neon von 0,0314 mm Druck bei 1000 Volt, 70 mA beiderseitigem Gesamtstrom.

den Raum zwischen dem Gitter und der mit ihm kurzgeschlossenen Eisenanode hinein und reicht mit kaum verminderter Stärke bis zur Eisenanode.

In einer anderen Veröffentlichung wird gezeigt werden, daß das rote Leuchten dieser Zone nicht durch Elektronen, sondern durch die auf die Kathode zu und weiter durch die Lücken hindurchstoßenden positiven Ionen hervorgerufen wird. Die Fig. 5 wurde bei einem Druck von 0,0314 mm und einer Spannung von 1000 Volt aufgenommen. Die gaskinetische freie Weglänge schneller Kationen beträgt bei diesem Druck 4,73 mm, die Entfernung Gitter—Eisenelektrode 210 mm oder 44 freie Weglängen. Nach Zurücklegung einer solchen Strecke haben also die positiven Ionen immer noch zum großen Teil die zur Anregung erforderliche Energie. *Die gaskinetischen Stoßgesetze versagen hier sogar der Größenordnung nach vollkommen.*

Fig. 6 gibt die Entladung bei zweiseitig beaufschlagtem Gitter, gleichem Druck, 1000 Volt und 70 mA unter gleichen Aufnahmebedingungen wieder. Sie zeigt:

Die Dicke der beiderseitigen Dunkelräume ist wesentlich geringer, als bei Fig. 5, entsprechend der größeren Stromstärke ($^1/_2\, i = 35$ mA gegenüber 10 mA). Der in Fig. 5 sehr kontrastreiche Dunkelraum unter der Glimmkante ist fast völlig aufgehellt, ja, diese Erscheinung ist in Wirklichkeit noch viel erstaunlicher. Die Entladung der Fig. 6 sieht aus, als ob die Entladung der Fig. 5 bis zu den Außenelektroden hin vollständig mit roter Farbe überpinselt wäre, oder auch, als ob die sich in Fig. 5 durch das Gitter hindurch nach unten bis zur Eisenelektrode erstreckende ziegelrote Leuchtschicht sich jetzt nach beiden Seiten bis zu beiden Elektroden erstreckte und über das bläulich-weißliche Glimmlicht lagere.

Ja, noch etwas viel Erstaunlicheres zeigt sich: Vor der oberen Mg-*Anode* tritt eine äußerst schmale, etwa 1 mm breite, hellgrüne Leuchtzone auf. In einer früheren Arbeit[1]) war gezeigt worden, daß eine solche Zone vor einer Mg-*Kathode* auftritt, wenn die Spannung so hoch ist, daß die auf die Kathode aufprallenden Kationen das Mg zerstäuben, so daß sich Mg-Dampf vor der Kathode befindet. Dann regen die gleichzeitig von der Kathode abgelösten Elektronen während ihrer Beschleunigung den Mg-Dampf zum Leuchten in der grünen Triplettlinie 5172 an.

Deshalb wurde bei gleichem Gasdruck von 0,0314 mm nunmehr die Mg-Elektrode zur Kathode gemacht und festgestellt, bei welchem Kathodenfall die grüne Mg-Linie ebenso hell leuchtete, wie vorher an der Anode bei zweiseitig beaufschlagtem Gitter. Es ergab sich, daß das bei 700 Volt der Fall war. (Bei einem anderen Versuch ergaben sich 550 Volt Mg-Kathode gegenüber 800 Volt Gitter—Mg-Anode.) Das heißt also: Positive Ionen, die günstigsten Falles ihren Lauf bei der Eisenanode und ihrem Potential beginnen, dann eine beschleunigende Spannung von 1000 Volt durchlaufen, darauf in eine genau ebenso große bremsende Spannung geraten, vermögen nicht nur diese gesamte Strecke zu durchlaufen und wieder auf der Mg-Anode bis zu dem Potential zu gelangen, von dem sie ausgegangen sind, sondern sie kommen auf diesem Ausgangspotential noch mit einer Geschwindigkeit an, die 700 Volt entspricht und vermögen dort an der *Anode* eine Kathodenzerstäubung hervorzurufen und Elektronen abzulösen! Und den ganzen Weg zwischen beiden Elektroden machen sie außerdem durch das rote charakteristische, von ihnen hervorgerufene Leuchten kenntlich!

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **71**, 246, 1931.

Das Ganze ist aber durchaus kein Verstoß gegen die Energiegesetze, sondern nur ein neuer Ausdruck einer längst bekannten Tatsache, nämlich der sogenannten „Umladung der Kanalstrahlen". Ein zentral auf ein Atom treffendes Kation überträgt ihm bisweilen seine gesamte kinetische Energie, aber nicht seine Ladung (nimmt ihm sein Elektron nicht weg). Das getroffene Atom fliegt dann als neutrales Atom mit der vollen kinetischen Energie des stoßenden Kations weiter. Also werden die aus dem beispielsweise unteren Glimmlicht kommenden Kationen zwar im unteren Fallraum um 1000 Volt beschleunigt, aber die aus ihnen etwa in der Gitterebene durch Umladung entstandenen neutralen Atome hoher kinetischer Energie werden im Gegenfeld des oberen Fallraumes nicht gebremst, weil sie ja neutral sind und vermögen infolgedessen ihre kinetische Energie zu behalten.

Völlig neu ist aber, daß diese „Kanalstrahlen" relativ kleiner Geschwindigkeit, seien sie nun geladen oder ungeladen, imstande sind, Strecken von beispielsweise 44 gaskinetischen freien Weglängen (bei 0,0314 mm) zurückzulegen und dabei doch den größten Teil ihrer Energie zu behalten, d. h. daß für sie die Stoßgesetze völlig versagen. Wir haben hier so zu argumentieren: auf einer Strecke von 44 freien Weglängen behalten die Kationen noch etwa 70% ihrer Energie. Folglich behalten sie auf einer Strecke von 17 freien Weglängen ,die unter den vorliegenden Verhältnissen dem Fallraum entspricht, nahezu völlig ihre gesamte Energie. Folglich kommen die Kationen, soweit sie aus dem Glimmlicht stammen, auf der Kathode mit Energien an, die nahezu dem vollen durchlaufenen Kathodenfall entsprechen, soweit sie im Fallraum selbst erzeugt sind, natürlich mit entsprechenden geringeren Energien. Folglich ist die Behauptung, die grüne Mg-Linie sei in dem erwähnten Falle durch 700 Volt-Kationen erzeugt, weil der Kathodenfall 700 Volt betrug, richtig. Folglich erwerben in dem angeführten Beispiel die Kationen zum Teil im unteren Fallraum eine 1000 Volt entsprechende Energie, verlieren davon (in Form ungeladener Atome) auf 44 Weglängen etwa 300 Volt und kommen noch mit 700 Volt vor der Kathode an, nachdem sie eine Strecke von 44 freien Weglängen hinter der Kathode zurückgelegt haben.

Natürlich sind das alles nur rohe, der Größenordnung nach zutreffende Zahlen, die aber sinnfällig zeigen, in welchem erstaunlichen Ausmaße hier die Stoßgesetze ungültig sind.

Im übrigen ist bei Neon nicht viel Neues gegenüber dem He zu bemerken.

Damit läßt sich nun auch die Erklärung der Stromverstärkung bei dem zweiseitig beaufschlagten Gitter geben:

1. Die Raumladung wird durch das Hineinstoßen der beschleunigten Teilchen nicht in dem Maße vergrößert, wie erwartet, weil die beschleunigten Teilchen zum Teil durch Umladung entstandene ungeladene Atome sind.

2. Die Stromstärke wird dadurch vergrößert, daß die durchstoßenden Teilchen zu ionisieren vermögen, und zwar nicht nur im Fallraum, sondern auch noch im gegenüberliegenden Glimmlicht. Die Vergrößerung der Stromdichte bewirkt aber das Durchstoßen einer größeren Menge der beschleunigten Teilchen nach der anderen Seite und damit eine weitere Vergrößerung der Stromdichte. Das heißt beide Dunkelräume treiben sich gegenseitig ihre Stromdichte in die Höhe, ein ganz ähnlicher Vorgang wie bei der Hohlkathodenwirkung.

Daß dieser Vorgang bereits bei 500 Volt wirksam ist, beweist, daß bereits bei dieser Spannung die Ionisierung durch positive Ionen im Gas bei der Glimmentladung eine merkliche Rolle spielt.

Ferner beweist das erwähnte Auftreten der grünen Mg-Linie, das schon bei 800 Volt beobachtet wurde, daß bereits bei dieser Spannung eine häufige Umladung der Kationen stattfindet. Tabelle 4 enthält v_e, v_{zw} und v_{verst} für Neon. Die entsprechenden Kurven finden sich in der Sammelfig. 10.

Tabelle 4. Neon.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
300	0,50	1,00	2,00
400	0,50	1,36	2,86
500	0,44	1,10	2,50
600	0,45	1,27	2,80
700	0,62	1,37	2,34
800	0,64	1,82	3,09
900	1,35	3,01	2,34
1000	1,38	3,24	2,54
1200	1,87	3,80	2,03
1400	1,97	3,67	1,86
		Mittel	2,44

III. Die übrigen Edelgase Ar, Kr, Xe. Kr und Xe verdanken wir der Freundlichkeit der Ges. f. Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, die uns von beiden Gasen je 8 ccm für unsere Versuche zur Verfügung stellten, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle vielmals danken möchten.

Tabelle 5. Argon.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
500	0,58	0,90	1,55
600	0,64	1,14	1,78
700	0,83	1,37	1,65
800	1,17	1,96	1,68
1000	1,47	2,39	1,63
1200	1,77	2,85	1,61
		Mittel	1,65

In allen drei Gasen zeigten sich typisch die gleichen Erscheinungen, wie bei He und Ne. Bei Kr auch eine grüne Zone vor der Kathode, die ebenfalls durch den Stoß positiver Ionen angeregt wird und ebenfalls mit einiger Schärfe einsetzt.

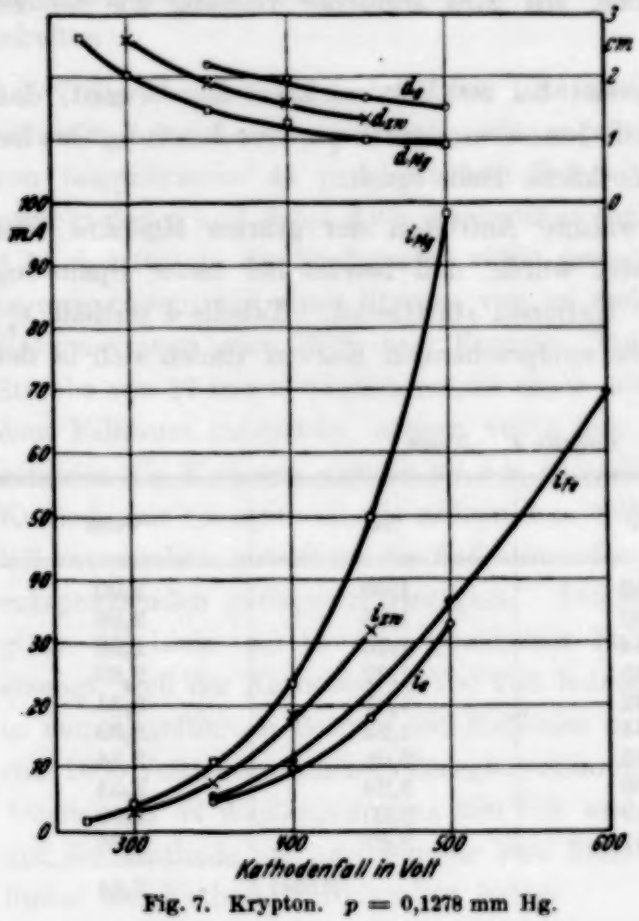


Fig. 7. Krypton. $p = 0{,}1278$ mm Hg.

Das Beobachtungsmaterial ist für eine vollständige Wiedergabe zu umfangreich. Deshalb sei für Ar lediglich die Tabelle 5 und die Endkurve in Fig. 10 wiedergegeben.

Da Kr und Xe erst wenig gemessen sind, seien bei ihnen etwas ausführlichere Angaben gemacht. Fig. 7 und 8 zeigen die beobachteten Ströme für verschiedene Gasdrucke und Spannungen, Tabelle 6 und Fig. 10 das Endergebnis für Krypton. Hier ist auch noch der Strom zur Mg-Kathode zum Vergleich herangezogen. Die Stromdichten ergeben sich aus den Strömen durch Division mit der Elektrodenoberfläche im Betrage von 1256 cm².

v_e ist hier vom Kathodenfall fast völlig unabhängig gleich 1 und v_{zw} steigt mit dem Kathodenfall viel weniger an, als bei den bisherigen Gasen.

Tabelle 6. Krypton.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
350	1,09	1,65	1,51
400	0,95	1,68	1,77
450	0,85	1,63	1,92
500	1,09	1,74	1,59
600	1,05	1,83	1,74
700	1,02	1,89	1,85
800	1,07	1,95	1,82
900	1,11	2,18	1,96
1000	1,09	2,20	2,02
1200	1,16	2,45	2,11
1400	0,88	2,15	2,44
1600	0,87	2,40	2,76
		Mittel	1,96

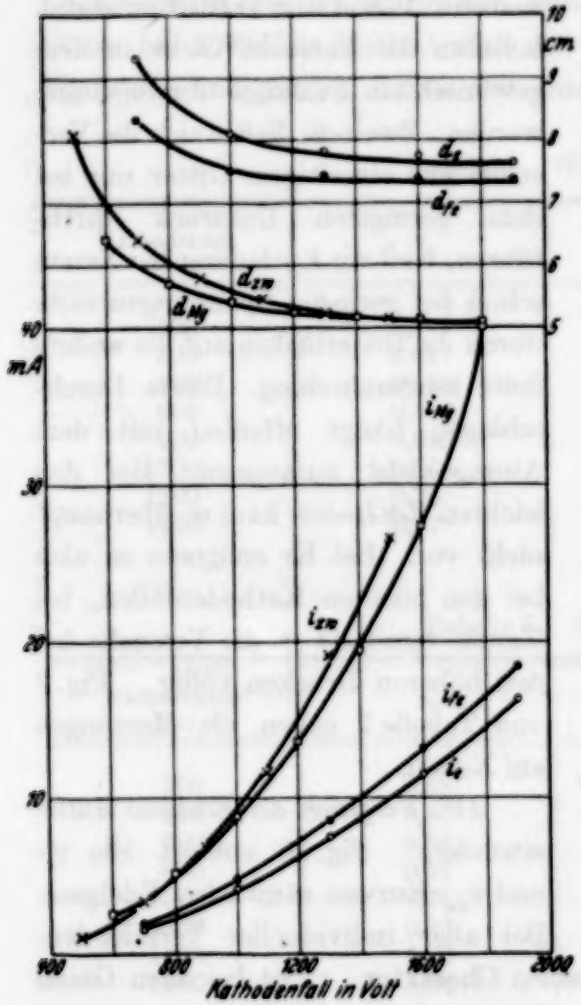


Fig. 8. Krypton. $p = 0{,}0167$ mm Hg.

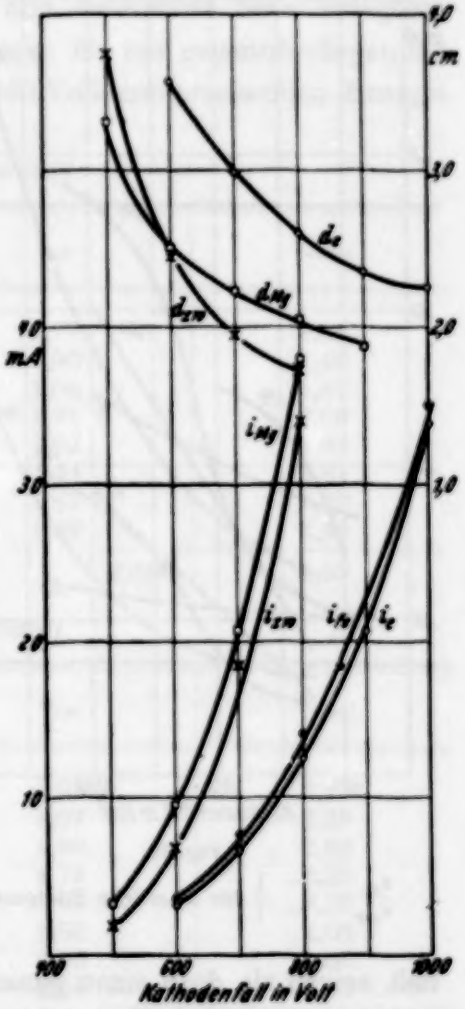


Fig. 9. Xenon. $p = 0{,}0540$ mm Hg.

Tabelle 7. Xenon.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
350	—	1.00	—
400	—	1,41	—
450	—	1,67	—
500	—	1,87	—
550	—	2,04	—
600	0,91	2,35	2,58
700	0,88	2,40	2,73
800	0,91	2,45	2,69
		Mittel	2,67

Die Messungen an Xenon sind leider in doppelter Hinsicht unvollständig. Erstens drang nach Aufnahme einiger Versuchsreihen durch einen Unfall Luft in den Rezipienten. Da kein weiteres Xenon zur Verfügung stand, konnten die Versuche nicht in dem gewünschten Umfange durchgeführt werden. Zweitens ließen sich die Versuche mit einseitigem Gitter nur bei dem geringsten Gasdruck durchführen, weil die Entladung bei Xenon schon bei geringen Spannungen stets durch die Gitterlücken auf die andere Seite hindurchschlug. Dieses Durchschlagen hängt offenbar mit dem Atomgewicht zusammen. Bei den leichten Edelgasen kam es überhaupt nicht vor. Bei Kr ereignete es sich bei den höheren Kathodenfällen, bei Xenon vereitelte es die Versuche bei den höheren Drucken völlig. Fig. 9 und Tabelle 7 geben die Messungen an Xenon.

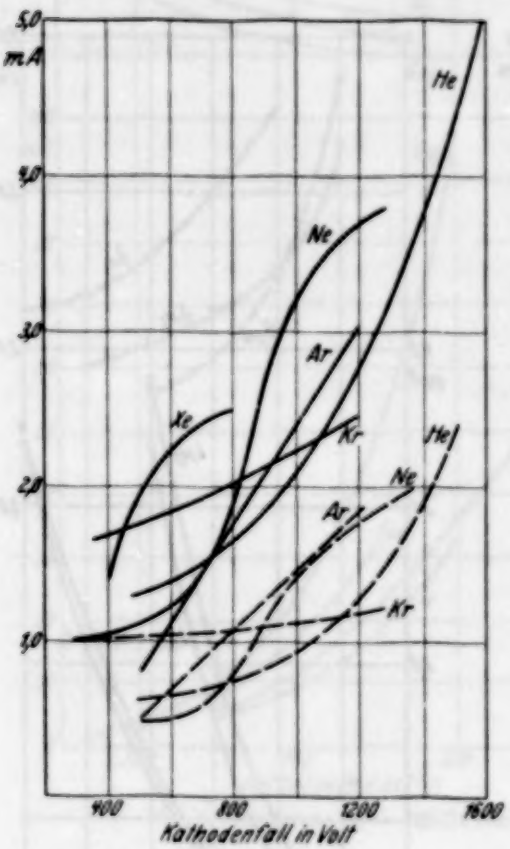


Fig. 10.

v_e ---
v_{zw} —— } für sämtliche Edelgase.

IV. Vergleich der Edelgase untereinander. Fig. 10 enthält die v_e- und v_{zw}-Kurven sämtlicher Edelgase. Bei aller individueller Verschiedenheit zeigen sie doch einen gemeinsamen Charakter. v_e ist bei allen Gasen mit Ausnahme von Kr bei kleinen Kathodenfällen kleiner als 1, geht bei

800 bis 1000 Volt durch den Wert 1 und steigt bei 1400 Volt bis etwa auf den Wert 2. v_{zw} liegt bei kleinen Kathodenfällen wenig über 1 und steigt mit dem Kathodenfall ziemlich stark bis auf 4 bis 5 bei 1400 Volt an.

Die Reichweite der schnellen Kationen oder durch sie erzeugten schnellen Atome ist bei allen Gasen erstaunlich groß und beträgt viele gaskinetische freie Weglängen. Bei Spannungen oberhalb von 1000 Volt ionisieren alle Kationen wirksamer im Gase als auf der Kathode und die dabei entstandenen Elektronen können für die Entladung nutzbar gemacht werden, weil Edelgase Elektronen nicht einfangen.

V. Die molekularen Gase H_2, N_2, O_2. Fig. 11 bis 13 enthalten je ein Beispiel der zahlreichen Einzelmessungen, Tabelle 8 bis 10 die Mittelwerte von v_e, v_{zw}, v_{verst}.

Die abnorm große Reichweite der Kationen zeigt sich auch hier. So durchfliegen z. B. die Stickstoffionen oder aus ihnen entstandenen neutralen Stickstoffmolekeln bei 0,0102 mm Druck und beiderseits beaufschlagtem Gitter bei 1200 Volt Kathodenfall die Strecke bis zur gegenüberliegenden Mg-Anode und prallen auf sie mit einer 840 Volt entsprechenden Energie

Tabelle 8. Wasserstoff.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
500	0,377	0,77	2,04
600	0,617	0,90	1,46
700	0,556	1,04	1,87
800	0,580	1,21	2,08
900	0,640	1,23	1,92
1000	0,79	1,43	1,81
1200	0,76	1,67	2,20
1400	0,77	1,89	2,45
		Mittel	1,98

Tabelle 9. Stickstoff.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
500	0,43	0,96	2,23
600	0,47	1,07	2,28
700	0,53	1,39	2,63
800	0,67	1,73	2,58
1000	0,71	1,87	2,33
1200	0,93	1,93	2,08
1400	1,00	2,06	2,06
1500	1,04	2,24	2,22
		Mittel	2,34

Tabelle 10. Sauerstoff.

Kathodenfall Volt	v_e	v_{zw}	v_{verst}
380	0,61	1,95	3,20
400	0,63	2,08	3,30
500	0,64	1,89	2,94
600	0,65	1,93	2,97
700	0,65	1,91	2,94
800	0,66	2,31	3,50
1000	0,66	1,77	2,69
1100	0,64	1,91	2,99
1300	0,65	2,16	3,33
Mittel	0,65	1,99	3,06

auf, wie die Erzeugung und Helligkeit der Mg-Linie beweist. Sie verlieren also bei 30 gaskinetischen Zusammenstößen nur 30% ihrer Energie.

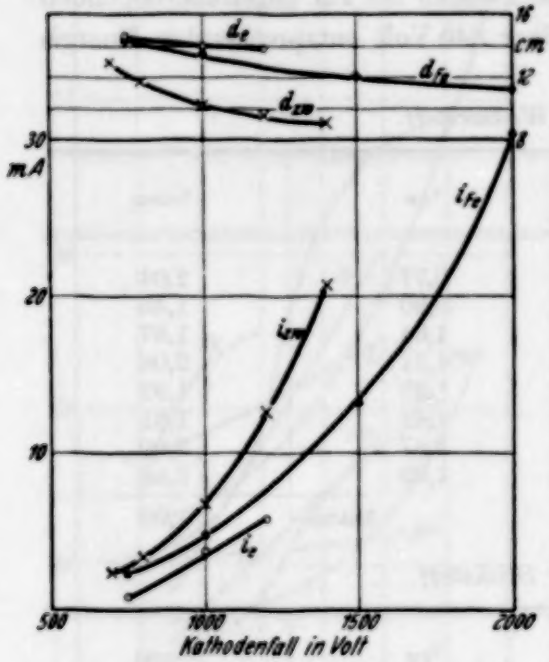


Fig. 11. Wasserstoff. $p = 0{,}0310$ mm Hg.

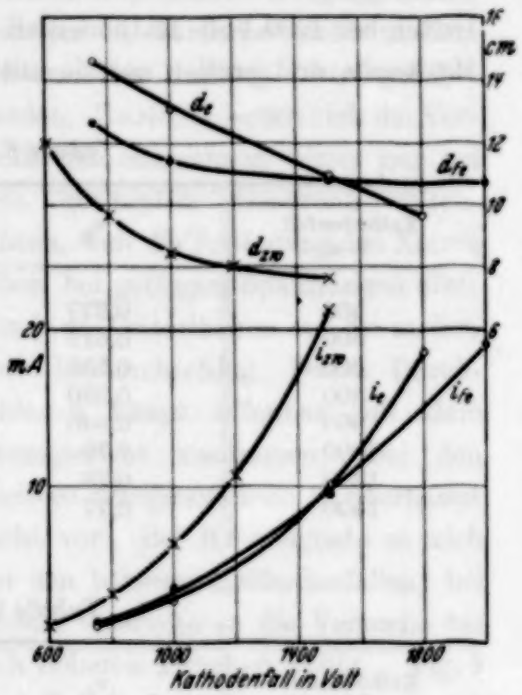


Fig. 12. Stickstoff. $p = 0{,}01018$ mm Hg.

Bei Sauerstoff ist sowohl v_e wie v_{zw} vom Kathodenfall fast unabhängig. Auch bei Sauerstoff wird bei 1300 Volt und zweiseitig beaufschlagtem Gitter die grüne Mg-Linie an der Mg-Anode hell angeregt.

Fig. 14 enthält die Zusammenstellung der v_e- und v_{zw}-Werte der Tabellen 8 bis 10. Auch diese Werte zeigen trotz ihrer individuellen Verschiedenheit einen übereinstimmenden Charakter. Bei allen drei Gasen

sind beide Verstärkungswirkungen geringer, als bei den Edelgasen. v_e ist fast überall kleiner als 1. Nur bei N_2 und dem höchstbenutzten Kathodenfall erreicht es den Wert 1. v_{zw} liegt bei kleinen Kathodenfällen noch unter 1 und erreicht selbst bei 1600 Volt erst den Wert 2.

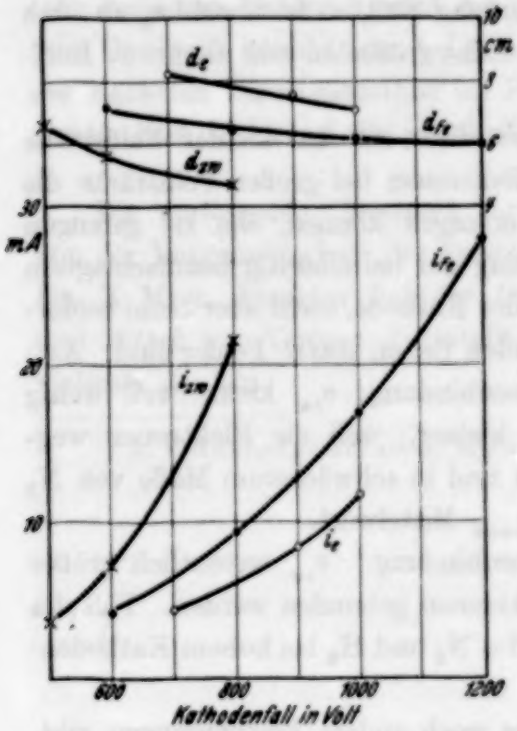


Fig. 13.
Sauerstoff. $p = 0{,}0190$ mm Hg.

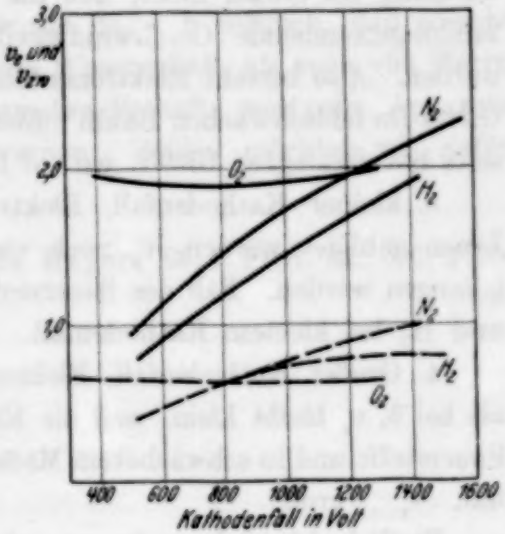


Fig. 14.
v_e ---
v_{zw} ——
} für H_2, N_2, O_2.

VI. Schlußfolgerungen. Da der Wert v_{verst} so konstant ist, daß er gemittelt werden konnte, kann er als Kennzeichen der einzelnen Gase dienen. In der folgenden Tabelle 11 sind die einzelnen Werte zusammengestellt.

Tabelle 11.

	v_{verst}		v_{verst}
He	2,03	H_2	1,98
Ne	2,44	N_2	2,34
Ar	1,65	O_2	3,06
Kr	1,96		
Xe	—		

Sie unterscheiden sich ziemlich wenig voneinander. Nur Sauerstoff hat einen ungewöhnlich großen Wert.

Wir haben folgendes zu erwarten:

1. Ist das Ionisierungsvermögen der Kationen klein und die Elektronenbindung Null, so ist die Verstärkerwirkung klein: Edelgase bei kleinem Kathodenfall.

2. Ist das Ionisierungsvermögen der Kationen im Gase groß gegen das auf der Kathode und die Elektronenbindung Null, so ist sowohl v_e als auch v_{zw} groß, $v_{verst} = v_{zw}/v_e$ braucht also nicht größer zu sein als bei 1: Edelgase bei hohem Kathodenfall.

Besteht Elektronenbindung, so ist diese nur bei kleiner Feldstärke wirksam, bei großer nicht, weil die Elektronen bei großer Feldstärke die bindungshemmende Geschwindigkeit erlangen können, ehe sie gefangen werden. Also besteht Elektronenbindung nur bei einseitig beaufschlagtem Gitter im feldschwachen Raum hinter der Kathode, nicht aber beim beiderseits beaufschlagten Gitter, wo auf beiden Seiten starke Felder sind. Also

3. kleiner Kathodenfall, Elektronenbindung: v_{zw} klein, weil wenig Ionen gebildet werden, v_e noch viel kleiner, weil die Elektronen weggefangen werden. Fall des Sauerstoffs und in schwächerem Maße von N_2 und H_2 bei kleinem Kathodenfall. v_{verst} Mittelwert.

4. Großer Kathodenfall, Elektronenbindung. v_{zw} wesentlich größer als bei 3, v_e bleibt klein, weil die Elektronen gebunden werden. Fall des Sauerstoffs und in schwächerem Maße des N_2 und H_2 bei hohem Kathodenfall. v_{verst} groß.

Endlich ist noch zu fragen, ob es noch andere Erscheinungen gibt, die nahelegen, daß bei den schnellen positiven Ionen, wie sie sich im Kathodendunkelraum vorfinden, die Stoßgesetze und die gaskinetischen freien Weglängen nicht mehr gelten. Die wesentlichsten sind die folgenden:

1. Die einfache Raumladungsgleichung gilt für den Dunkelraum vor der Kathode annähernd mit ihrer richtigen universellen Konstante[1]). Das ist ganz unvorstellbar, wenn angenommen wird, daß die positiven Ionen im Fallraum bei jedem der größenordnungsmäßig 20 bis 50 Zusammenstöße im Mittel die Hälfte ihrer Energie verlieren, dagegen ohne weiteres erklärlich, wenn sie die gesamte Strecke ohne wesentliche Energieverluste zurücklegen.

2. v. Hippel hat mit Hilfe der erwähnten gewöhnlichen Stoßgesetze die Aufprallenergie der positiven Ionen auf die Kathode und daraus den Wirkungsgrad der Zerstäubung berechnet[2]). Eine experimentelle Nachprüfung seiner Werte bei sehr geringen Gasdrucken ergab, daß die von

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **20**, 1, 1923.
[2]) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **81**, 1043, 1926.

ihm berechneten Wirkungsgrade viel zu groß sind[1]). Dagegen werden sie größenordnungsmäßig richtiger, sobald angenommen wird, daß die positiven Ionen bei der Glimmentladung nahezu mit der dem gesamten Kathodenfall entsprechenden Energie auf die Kathode auftreffen.

3. Bei den erwähnten Versuchen über Kathodenzerstäubung bei sehr geringem Gasdruck wird die zerstäubte Menge bereits bei Drucken vom Gasdruck unabhängig, bei denen noch ein ganz erheblicher Bruchteil der Kationen Zusammenstöße im Fallraum erleidet, was ebenfalls schwer verständlich ist, wenn die gewöhnlichen Stoßgesetze angenommen werden.

Die vorliegende Untersuchung wurde dadurch möglich, daß sowohl von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, als auch von Herrn Dr. K. Mey, Direktor bei der Osram-Gesellschaft, wertvolle Apparate und Mittel zur Verfügung gestellt wurden. Beiden möchten wir dafür vielmals danken.

[1]) A. Güntherschulze u. Konrad Meyer, ZS. f. Phys. **62**, 607, 1930.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Der Astonsche Dunkelraum in Krypton und Xenon und seine allmähliche Ausbildung in Helium.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1931.)

1. Für Krypton und Xenon wird für Kathodenfälle zwischen 350 und 600 Volt der Zusammenhang zwischen dem Astonschen Dunkelraum, dem Hittorfschen Dunkelraum an einer Mg-Kathode und dem Gasdruck gegeben. — 2. Dadurch, daß hinreichend schnelle, aus einer Helium-Glimmentladung stammende positive He-Ionen durch das als Kathode dieser Glimmentladung dienende Netzgitter hindurch auf die Kathode einer zweiten Glimmentladung geschossen werden, gelingt es, die Feldstärke des Fallraumes dieser zweiten Entladung von kleinen Werten aus kontinuierlich ansteigen und damit den Astonschen Dunkelraum von großen Dicken von mehrerenZentimetern kontinuierlich auf seinen normalen Wert zusammenschrumpfen zu lassen. — Bei den übrigen Gasen gelingt dieser Versuch nicht, weil die erste Glimmentladung dabei stets durch die Maschen des als ihre Kathode dienenden Gitters hindurchstößt, so daß beide Seiten des Gitters zur Kathode werden.

A. Der Astonsche Dunkelraum in Kr *und* Xe. Bei Versuchen mit Kr und Xe wurde auch der Astonsche Dunkelraum in diesen beiden Gasen an einer Mg-Kathode untersucht. Das Verfahren war das gleiche, wie es in der ersten Veröffentlichung über den Astonschen Dunkelraum[1]) angegeben worden ist. In Xenon war der Dunkelraum gut ausgeprägt und bis 700 Volt zu beobachten. In Kr war er weniger gut und wurde schon oberhalb von 500 Volt unangenehm verwaschen. Die unabhängig von zwei Beobachtern ausgeführten und gemittelten Schätzungen ergaben folgendes:

Tabelle 1.

p mm Hg	d_{Aston} cm	d_{Hittorf} cm	$p \cdot d_{\text{Aston}}$ cm · mm Hg	$p \cdot d_{\text{Hittorf}}$ cm · mm Hg
		1. Krypton.		
		Kathodenfall 300 Volt.		
0,128	0,17	2,04	0,002 18	0,261
0,0992	0,285	2,16	0,002 82	0,214
		Mittel	0,002 50	0,238

[1]) ZS. f. Phys. **71**, 238, 1931.

p mm Hg	d_{Aston} cm	d_{Hittorf} cm	$p \cdot d_{\text{Aston}}$ cm · mm Hg	$p \cdot d_{\text{Hittorf}}$ cm · mm Hg
		Kathodenfall 350 Volt.		
0,128	0,13	1,48	0,001 66	0,189
0,0992	0,215	1,77	0,002 13	0,175
0,0541	0,31	3,06	0,001 69	0,165
		Mittel	0,001 83	0,176
		Kathodenfall 400 Volt.		
0,128	0,11	1,27	0,001 41	0,162
0,0992	0,17	1,39	0,001 69	0,138
0,0541	0,26	2,45	0,001 41	0,132
		Mittel	0,001 50	0,141
		Kathodenfall 450 Volt.		
0,0992	0,13	1,13	0,001 29	0,112
0,0541	0,21	2,20	0,001 14	0,119
		Mittel	0,001 22	0,116
		2. Xenon.		
		Kathodenfall 400 Volt.		
0,157	0,16	—	0,002 52	—
0,131	0,18	2,05	0,002 36	0,269
0,0953	0,23	2,52	0,002 20	0,242
0,0885	0,27	2,88	0,002 39	0,255
		Mittel	0,002 37	0,255
		Kathodenfall 500 Volt.		
0,157	0,085	—	0,001 34	—
0,131	0,13	1,65	0,001 70	0,216
0,108	0,13	1,97	0,001 41	0,213
0,0953	0,17	1,85	0,001 62	0,177
0,0885	0,16	2,20	0,001 41	0,195
0,0719	0,20	2,31	0,001 44	0,166
		Mittel	0,001 49	0,193
		Kathodenfall 600 Volt.		
0,131	0,09	1,04	0,001 18	0,136
0,108	0,08	1,24	0,000 88	0,134
0,0953	0,125	1,33	0,001 19	0,128
0,0885	0,11	1,48	0,000 97	0,130
0,0719	0,165	1,63	0,001 19	0,118
		Mittel	0,001 08	0,129

B. Die allmähliche Entwicklung des Astonschen Dunkelraumes in Helium. Nach der jetzt wohlbegründeten Vorstellung ist der Astonsche Dunkelraum diejenige Strecke vor der Kathode, die die von ihr ausgehenden Elektronen durchlaufen müssen, ehe sie die Anregungsgeschwindigkeit

erhalten. Diese Strecke ist sehr kurz, der Astonsche Dunkelraum sehr dünn, weil der Potentialgradient vor der Kathode sehr groß ist.

Also muß es möglich sein, den Astonschen Dunkelraum sehr viel dicker zu machen, wenn es gelingt, den Potentialgradienten vor der Kathode wesentlich zu verkleinern. Das kann natürlich durch Vergrößerung des Hittorfschen Dunkelraumes, also Verringerung des Gasdruckes geschehen. Dabei ergeben sich aber sehr bald unausführbar große Gefäßdimensionen.

Man kann auch auf eine ganz andere Weise vorgehen. Bekanntlich findet sich bei anomalem Kathodenfall auf einer einigermaßen von der Kathode entfernten Anode eine Anodenglimmhaut, die eine Raumladungszone, also einen erhöhten Potentialgradienten enthält, der zur Erzielung der erforderlichen Mengen positiver Ionen durch Elektronenstoß nötig ist. Schießt man in diese Anodenglimmhaut schnelle Elektronen hinein, indem man zum anomalen Kathodenfall übergeht, so wird der Potentialgradient verkleinert und schließlich überflüssig. Die Anodenglimmhaut verschwindet.

Ganz das gleiche muß sich hinsichtlich der Kathode einer Glimmentladung machen lassen, wenn hinreichend schnelle, aus einer anderen Entladung stammende positive Ionen auf die Kathode der ersten Glimmentladung geschossen werden. Dann ist kein großer Potentialgradient mehr nötig, um den Elektronenaustritt zu erzwingen, da schon die fremden Kationen dafür sorgen. Er wird also mit zunehmender Geschwindigkeit der fremden Kationen abnehmen und schließlich verschwinden. Gleichzeitig muß nach dieser Vorstellung dann die Dicke des Astonschen Dunkelraumes zunehmen. Hiergegen läßt sich sogleich folgendes einwenden: Kationen haben die gleiche Masse und annähernd auch die gleiche Größe wie die Gasatome, aus denen sie entstanden sind. Infolgedessen verlieren sie nach den Gesetzen des elastischen Stoßes bei jedem Zusammenstoß im Mittel die Hälfte ihrer Energie. Zwar hat sich gezeigt, daß die Stoßgesetze der kinetischen Gastheorie für den Zusammenstoß von Elektronen mit den Atomen durchaus nicht gelten, was sich leicht aus der Kompliziertheit des Atombaues verstehen läßt, aber für den Zusammenstoß von Atomen und positiven Ionen ist bisher stets die Ansicht vertreten, daß hier keine großen Abweichungen von den Stoßgesetzen zu erwarten sind. Wie soll es da möglich sein, Kationen aus einer fremden Gasentladung durch vielleicht Hunderte von Zusammenstößen hindurch auf eine Kathode zu schießen? *Es ist möglich!* Es zeigte sich, daß bei einer Entladung in He, die He-Ionen von 400 Volt Anfangsgeschwindigkeit nach Zurücklegung

einer Strecke, die 330 mittleren freien Weglängen schneller Ionen (Faktor $\sqrt{2}$) oder 465 mittleren freien Weglängen langsamer He-Ionen entsprach, noch über eine zur Ablösung von Elektronen von der Kathode und zum Anregen von He-Atomen genügende Energie verfügen.

Versuche. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: In dem in Fig. 1 wiedergegebenen großen Rezipienten von 42 cm lichter Weite und 50 cm Höhe, 54 Liter Inhalt war die Grundplatte Anode, das den Querschnitt vollständig abschließende Gitter Kathode einer Glimmentladung. Das Gitter bestand aus einem Nickelnetz von 1,37 mm Maschenweite von Drahtmitte zu Drahtmitte und 0,3 mm Drahtdurchmesser. Dieses Drahtnetz war auf einen Eisenring gespannt, dessen Durchmesser nahezu gleich dem inneren Durchmesser des Rezipienten war. Da der Rezipient nicht überall den gleichen Innendurchmesser hatte, wäre nach seinem Überstülpen über das Gitter noch eine geringe Lücke zwischen Gitter und Gefäßwand geblieben, die ein Herumgreifen der Entladung um das Gitter ermöglicht hätte. Das wurde dadurch vermieden, daß zwei Lamettaketten, wie sie als Christbaumschmuck verwandt werden, kurzgeschoren und um den Ring herumgewickelt wurden. Die Lamettahaare dieser Ketten füllten dann elastisch sich anschmiegend die Lücke zwischen Gitter und Rezipientenwand vollständig aus. 165 mm oberhalb des Gitters befand sich eine dritte Elektrode aus Elektronmetall von gleichem, den Querschnitt ausfüllenden Durchmesser wie das Gitter. Zwischen diese Elektrode und das Gitter konnten beliebige beschleunigende oder bremsende Spannungen gelegt werden.

Fig. 1.

Berechnung des Durchgriffs. Wird die obere Elektrode mit dem Gitter unmittelbar verbunden, so daß zwischen ihnen die Spannung Null besteht, so ist man leicht geneigt anzunehmen, daß nunmehr zwischen beiden ein feldfreier Raum sei. Dem ist aber durchaus nicht so. Vielmehr greift das unterhalb des Gitters vorhandene Feld durch das Gitter hindurch. Der Verlauf des Feldes für diesen Fall ist in dem Buch von N. Semenoff und A. Walther[1]) sehr anschaulich behandelt. Nach dem dort angegebenen

[1]) N. Semenoff u. Alexander Walther. Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre. Berlin, Julius Springer, 1928.

Verfahren wurde für den vorliegenden Fall der Durchgriff, d. h. die im Raum oberhalb des Gitters herrschende Feldstärke berechnet. Dabei ist als Feldstärke unterhalb des Gitters nicht die mittlere mathematische Feldstärke zwischen Anode und Kathode, sondern die Feldstärke des Kathodendunkelraumes in der Nähe der Kathode einzusetzen, die nach den Versuchen von Brose etwa gleich dem 1,5-fachen der mittleren Dunkelraumfeldstärke U_k/d_k des Dunkelraumes ist. Auf diese Weise ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 2. Helium.

Gasdruck p Weglänge λ	Kathodenfall U_k	Fallraumdicke d_k	Feldstärke vor der Kathode in der Mitte der Lücken	Feldstärke im oberen Raume bei der Spannung Null zwischen Gitter und oberer Elektrode	
p = 0,76 mm Hg	300 V	1,6 cm	135 V/cm	5,9 V/cm	0,117 V/λ
λ = 0,198 mm	350	1,4	180	7,8	0,155
	450	1,2	270	11,7	0,232
	500	1,1	327	14,2	0,282
p' = 0,424 mm Hg	650	1,7	276	11,9	0,420
λ' = 0,353 mm					

Die Tabelle zeigt, daß von einem feldfreien Raum zwischen den miteinander unmittelbar verbundenen Elektroden Gitter und obere Elektrode gar keine Rede ist. Die Feldstärke in diesem Raume beträgt immerhin noch 4,3% von der Feldstärke in den Lücken vor der Kathode. Würden die gewöhnlichen Stoßgesetze für die Kationen gelten, so würde sich folgendes Bild ergeben: Würde die Feldstärke der Tabelle auf große Strecken vor der Kathode bestehen, so würden die durch die Mitte der Lücke fliegenden Kationen, z. B. bei Nr. 4 der Tabelle, eine mittlere Voltgeschwindigkeit von $327 \cdot 0{,}0198 \cdot \sqrt{2} \cdot 2 = 18{,}3$ Volt erreichen und die Einzelgeschwindigkeiten sich um diese nach Maxwell gruppieren. Da aber die angegebene Feldstärke nur auf eine geringe Strecke vor der Gitterkathode wirksam ist, würde diese Geschwindigkeit nicht ganz erreicht werden. Nach dem Passieren der Lücken würde diese mittlere Geschwindigkeit nach wenigen freien Weglängen, d. h. in einem bis einige Millimeter Entfernung hinter der Kathode, in die durch die letzte Spalte der Tabelle bedingte mittlere Voltgeschwindigkeit von weniger als 1 Volt übergehen. Es würde also in einer Zone von höchstens 1 bis 2 mm Dicke hinter der Kathode durch Kationenstauung eine hohe positive Raumladung entstehen, aus der die Kationen nach beiden Seiten im umgekehrten Verhältnis der Abstände abfließen würden, d. h. praktisch alle zur Gitterkathode. Demgegenüber wurde folgendes beobachtet:

Die Versuche. a) Gitter mit oberer Elektrode durch Amperemeter direkt verbunden. Helium. Also Spannung zwischen beiden Null. Der gesamte obere Raum war von einem gleichmäßigen schwachen purpurnen Licht erfüllt, während im unteren Raume die normalen Kathodenfallteile, der dunkelmeergrüne Dunkelraum und das weißlichgrüne Glimmlicht zu sehen waren. Über das schwache Purpurlicht des oberen Raumes war jedoch gemäß Fig. 2 eine helle Zone 2 mit einer ganz scharfen Kante gegen die obere Elektrode gelagert. Wurde jetzt zwischen Gitter und obere Elektrode eine zusätzliche Spannung gelegt, für die die obere Elektrode Kathode war, und langsam gesteigert, so zog sich der an die obere Elektrode grenzende

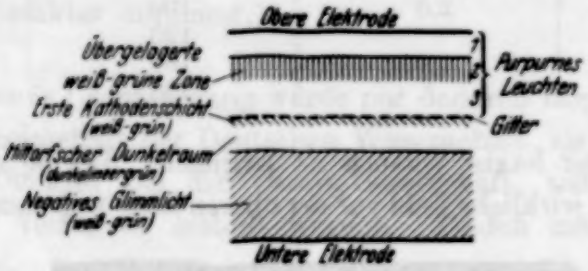


Fig. 2.

Dunkelraum[1]) immer mehr zusammen, die weißlich-grünliche Zone 2 rückte ebenso wie der unter ihr liegende zweite Dunkelraum 3 nach, aus dem Gitter wuchs eine zweite grünlich-weißliche Zone heraus und bei genügender Zusatzspannung entwickelte sich die obere dunkle Zone zum normalen Astonschen Dunkelraum, die folgende weißlich-grünliche Zone zur ersten Kathodenschicht, die nächste dunkle zum normalen Kathodendunkelraum, die folgende helle zum Glimmlicht einer vollständigen zweiten Glimmentladung vor der oberen Elektrode.

Wurde andererseits die Zusatzspannung umgekehrt, so daß sie gegen die ankommenden Kationen gerichtet war, so rückte die Zone 2 nach unten und wurde gleichzeitig schmäler, der Astonsche Dunkelraum also dicker, bis bei einer bestimmten Gegenspannung die grünliche Zone verschwand.

Hiermit war also in der Tat die Möglichkeit gegeben, den Astonschen Dunkelraum durch Schwächung des Feldes vor der oberen Elektrode fast beliebig zu verbreitern. Da ferner bekannt ist, daß die Grenze des Astonschen Dunkelraumes da liegt, wo gegen die Kathode eine Spannung von 20,8 Volt erreicht ist, ließ sich aus den Versuchen unmittelbar die mittlere Feldstärke vor der Kathode in dieser Zone ablesen. So ergab sich folgendes,

[1]) l. c.

wobei die zusätzliche Spannung als positiv gerechnet wurde, wenn sie die Kationen beschleunigte (obere Elektrode negativ gegen Gitter), als negativ, wenn sie sie bremste (obere Elektrode positiv gegen Gitter):

Tabelle 3. Hauptentladung.

300 Volt		350 Volt	
Zusatzspannung	Aston	Zusatzspannung	Aston
78 V	16,0 mm	20 V	27 mm
103	6,1	45	11,3
140	4,5	62	6,8
184	2,9	80	4,7
200	2,0	100	4,0
		120	2,9
		160	2,2
		200	2,1

Besonders der letzte Versuch ist lehrreich. Bei 36 Volt bremsender Spannung ist das wirkliche Feld vor der oberen Elektrode dem rein statischen

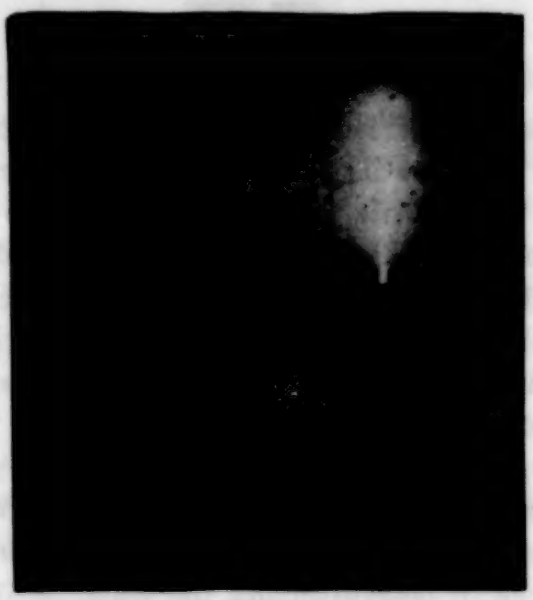


Fig. 3.

ohne Raumladungen berechneten schon ziemlich nahe gekommen, aber immer noch größer.

Bei den übrigen Gasen gelang dieser Versuch trotz immer wiederholten Bemühens nicht, weil die erforderlichen Zusatzspannungen hier wesentlich größer waren und bei dem Versuch, sie anzulegen, die erste Entladung stets durch die Lücken des Gitters an einer Stelle hindurchschlug,

Tabelle 4. 450 Volt.

Zusatzspannung	Aston	Feld	Statisches Feld
— 36	15,3 mm	13,6 V/cm	9,5 V/cm
— 20	10,0	20,8	10,5
0	7,3	28,5	11,7
+ 20	4,5	46	13,9
+ 50	3,3	63	14,7
+ 100	2,1	99	17,8
+ 140	1,3	160	20,2

so daß die obere Elektrode auch Kathode wurde. Fig. 3 gibt ein Bild dieser Erscheinung. Sie zeigt, daß der Durchschlag einen vollständig strahlartigen Charakter annimmt.

Die vorliegende Untersuchung wurde nur dadurch möglich, daß sowohl von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, als auch von Herrn Dr. K. Mey, Direktor bei der Osram-Gesellschaft, wertvolle Apparate und Mittel zur Verfügung gestellt wurden. Beiden möchten wir dafür vielmals danken.

Hyperfeinstruktur und Zeemaneffekt der Resonanzlinien von Ba II.

Von **R. Ritschl** und **R. A. Sawyer** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 7. August 1931.)

Es wird die Feinstruktur der Resonanzlinien 4934 und 4554 von Ba II photographiert mit Hilfe einer mit flüssiger Luft gekühlten Schülerlampe und Fabry-Perot-Etalons. Das Verhalten der Feinstrukturkomponenten dieser Linien im Magnetfeld wird mit Hilfe eines wassergekühlten Solenoids von 1000 Windungen sowie eines großen Elektromagneten nach Weiss untersucht. Die Annahme, daß die feldlose Struktur herrührt von den geradzahligen Bariumisotopen 138 und 136 ohne ein Kernmoment und dem ungeradzahligen Isotop 137 mit einem Kernmoment steht mit dem magnetischen Verhalten der Komponenten in Einklang.

Hyperfeinstruktur von Bariumlinien ist von McLennan und Allin[1]) und von S. Frisch[2]) mit abweichenden Resultaten gemessen worden.

McLennan und Allin, die mit Vakuumbogen und Stufengitter arbeiten, finden Feinstruktur in einer Reihe von Bogen- und Funkenlinien, so auch in den Resonanzlinien des Funkenspektrums Ba II, 4934 und 4554. Frisch benutzt eine gekühlte Hohlkathode nach Schüler und ein großes Konkavgitter in der vierten Ordnung und findet die Resonanzlinien des Funkenspektrums ganz scharf und einfach. Er schließt aus diesem Befund auf ein Kernmoment Null für Barium.

Auf Aufnahmen, die der eine von uns (Ritschl) vor einem Jahre zusammen mit H. E. White mit Hilfe eines elektrischen Vakuumofens und Fabry-Perot-Etalons gemacht hat, zeigt sich eine deutliche Struktur in den Funkenresonanzlinien. Da bei dieser Anregung Selbstumkehr nicht völlig ausgeschlossen war, haben wir zur Klärung der Frage zunächst eine Neumessung der Feinstruktur dieser Linien unternommen. Sie stellen die Übergänge $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$ (4934,24) und $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$ (4554,21) dar und sollten wegen des einen s-Elektrons, das den Grundterm bedingt, geeignet sein, die Frage nach der Existenz eines Kernmoments von Barium zu entscheiden. Um die Größe dieses Moments zu bestimmen, müßten Intensitätsmessungen oder weitere Feinstrukturuntersuchungen an geeigneten Linien von Ba I oder Ba II unternommen werden. Dies ist aber nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit, sondern bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

---

[1]) J. C. McLennan u. E. Allin, Phil. Mag. **8**, 515, 1929.
[2]) S. Frisch, ZS. f. Phys. **68**, 758, 1931.

Als Lichtquelle diente eine Hohlkathode nach Schüler[1]), die mit flüssiger Luft gekühlt wird und äußerst scharfe Spektrallinien liefert. Das Licht wurde vorzerlegt in einem großen Zeissschen 3-Prismen-Glasspektrographen, in dessen Strahlengang Fabry-Perot-Etalons gesetzt wurden. Die Quarzplatten von 6 cm Durchmesser wurden in geeigneter Dicke versilbert durch Verdampfen im Hochvakuum nach einem kürzlich beschriebenen Verfahren[2]). Das erreichbare Auflösungsvermögen ist mit etwa 800000 bei 12 mm Plattenabstand dem von McLennan und Allin und von Frisch benutzten sicher überlegen. Die Ausmessung der Interferenzstreifen erfolgte nach einem von A. Schrammen[3]) beschriebenen Mittelungsverfahren.

Die schon auf den alten Aufnahmen im Vakuumofen erhaltenen Strukturtypen konnten bestätigt und verschärft werden. Jede der beiden Linien 4934 und 4554 besteht aus drei Komponenten, eine sehr starke liegt zwischen zwei viel schwächeren. Die Ausmessung ergab folgende Abstände der schwachen Komponenten von der mittleren, starken, deren Intensität jedesmal gleich 10 gesetzt sei:

$$\begin{aligned} 4934:\ & \Delta\lambda_1 = +0{,}027\ \text{Å}, \quad \Delta\nu_1 = -0{,}11\ \text{cm}^{-1}\ \text{(Intensität 4)},\\ & \Delta\lambda_2 = -0{,}045\ \text{Å}, \quad \Delta\nu_2 = +0{,}19\ \text{cm}^{-1}\ \text{(Intensität 2)},\\ 4554:\ & \Delta\lambda_1 = +0{,}018\ \text{Å}, \quad \Delta\nu_1 = -0{,}09\ \text{cm}^{-1}\ \text{(Intensität 4)},\\ & \Delta\lambda_2 = -0{,}034\ \text{Å}, \quad \Delta\nu_2 = +0{,}16\ \text{cm}^{-1}\ \text{(Intensität 2)}. \end{aligned}$$

Diese Strukturen sind ganz deutlich und in den Gitteraufnahmen von Frisch wahrscheinlich aus irgendeinem Grunde unbemerkt geblieben. Sie lassen sich aber auch mit den Angaben von McLennan und Allin nicht vereinbaren. Auch die übrigen in dieser Arbeit gemachten Angaben konnten wir in keinem Falle bestätigen. Vermutlich zeigt die von McLennan und Allin benutzte Lichtquelle starke Selbstumkehr.

Wenn alle Bariumisotope das gleiche Kernmoment besitzen und keine Isotopenverschiebung wie in Thallium[4]) oder Blei[5]) auftritt, sollten nur zwei deutlich trennbare Komponenten vorhanden sein, die der verschiedenen Einstellung des Vektors $J = {}^1/_2$ des Grundterms gegen einen Kernimpulsvektor entsprechen, unabhängig von der Größe des Kernmoments. Aus anderen Kombinationen des $2\,{}^2P$-Terms können wir sehen, daß seine Feinaufspaltung größenordnungsmäßig kleiner ist als die des $1\,{}^2S$-Terms.

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **59**, 149, 1930.
[2]) R. Ritschl, ebenda **69**, 578, 1931.
[3]) A. Schrammen, Ann. d. Phys. (4) **83**, 1186, 1927.
[4]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Die Naturwissensch. **19**, 320, 1931.
[5]) H. Kopfermann, ebenda **19**, 373, 1931.

Es liegt also nahe, das Auftreten einer einzelnen starken Komponente zusammen mit zwei viel schwächeren einer Isotopenwirkung zuzuschreiben. Nach der Intensitätsverteilung liegt die starke Komponente im Schwerpunkt der beiden schwachen. Es besteht also die Möglichkeit, die starke Komponente solchen Isotopen von Barium zuzuschreiben, deren Kernmoment Null ist, während die beiden schwachen Komponenten von Isotopen mit einem Kernmoment ungleich Null herrühren. Dieser Fall entspräche dem zuerst von Schüler und Brück[1]) bei Cadmium gefundenen Verhalten.

Unter dieser Annahme ist der Abstand der beiden äußeren, schwachen Komponenten die Hyperfeinaufspaltung der Resonanzlinien von Ba II, die im wesentlichen vom Grundterm $1\,^2S_{1/2}$ herrührt. In diesen Abständen besteht aber zwischen den beiden Linien ein Unterschied, indem die Linie 4554, $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$ eine um 0,05 cm^{-1} kleinere Aufspaltung zeigt als die Linie 4934, $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$. Dieser Unterschied muß der Aufspaltung des $2\,^2P$-Terms zugeschrieben werden. Er liegt in derselben Richtung, wie einer von uns[2]) ihn an den Resonanzlinien des Kupfers festgestellt hat. Hier ist die Aufspaltung der Linie 2347, $1\,^2S_{1/2} - 2\,^3P_{3/2}$ um 0,03 cm^{-1} kleiner als die der Linie 2374, $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$.

Um diese Auffassung von der Feinstruktur der beiden Bariumfunkenlinien zu stützen, wurde das Verhalten der Linien im Magnetfeld untersucht. Dazu mußte eine Lichtquelle ausprobiert werden, die die Linien in einem Magnetfeld scharf und umkehrfrei anzuregen gestattet. Es standen zur Erzeugung des Magnetfeldes ein von Frerichs konstruiertes Solenoid und ein großer Weissscher Elektromagnet zur Verfügung. Das Solenoid trägt bei einer Länge von 60 cm und einer inneren Weite von 6 cm 10 Lagen Kupferrohr von je 100 Windungen. Die Wicklungen sind wasserdurchflossen und gestatten eine Dauerbelastung von 160 Amp. Aus Zeemaneffekten wurde bei dieser Stromstärke ein Feld von 2600 Gauß festgestellt. Die Lichtquelle bestand in einer Entladungsröhre mit großen Nickelelektroden, die von Wasser umspült im Innern der Spule mit Wechselstrom von einem Transformator (2000 Volt, 2 Amp.) betrieben wurde. Der mittlere Teil des Rohres wird von einer 5 mm weiten Quarzkapillare gebildet, in der kleine Bariumstücke liegen und in einer Neonentladung das Bariumspektrum anzuregen gestatten. Das Licht tritt longitudinal aus einem außen angekitteten Fenster aus. Der Longitudinaleffekt wurde benutzt, weil sich das Aufspaltungsbild im Magnetfeld durch Beobachtung

[1]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929.

[2]) R. Ritschl, Die Naturwissensch. **19**, 690, 1931; siehe auch ZS. f. Instrkde. **51**, 170, 1931.

nur der senkrecht schwingenden Komponenten vereinfacht. Um auch mit flüssiger Luft kühlen zu können, wurden die gleichen Elektroden an eine U-förmige Quarzröhre angekittet, deren unteres horizontales Stück in einem Dewargefäß zwischen den Polen des großen Weissmagneten brennen und mit einem Rechtwinkelprisma longitudinal beobachtet werden konnte. Da der Abstand der nicht zugespitzten Magnetpole durch das Dewargefäß und das Rechtwinkelprisma begrenzt ist, konnte bei gleicher Stromstärke etwa nur die Hälfte der Feldstärke erzielt werden wie bei der Magnetspule.

Das Verhalten der Ba^+-Linien 4934 und 4554 im Magnetfeld ist folgendes. Bei Feldstärken, die so klein sind, daß eine Feldbestimmung durch einen gewöhnlichen Zeemaneffekt sich noch nicht durchführen läßt, weil Linien ohne Hyperfeinstruktur noch unverändert sind oder gerade eine erkennbare Verbreiterung zeigen (beobachtet an einfachen Neonlinien), zeigt sich eine unsymmetrische Verschiebung der schwachen Hyperfeinkomponenten des feldlosen Gebildes nach außen. Bis zu den Feldstärken, wo der gewöhnliche Zeemaneffekt gerade anfängt, sichtbar zu werden, lassen sich die schwachen Komponenten deutlich verfolgen. Bei anwachsender Feldstärke wurden folgende Aufspaltungen gemessen:

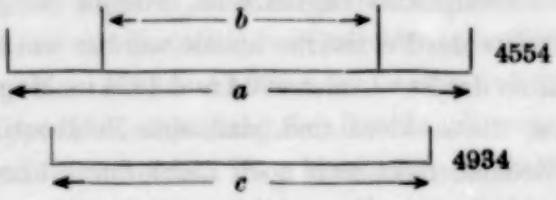
λ 4554.

Stromstärke	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$
0 Amp.	$+0{,}16\ cm^{-1}$	$-0{,}09\ cm^{-1}$
80	$+0{,}16$	$-0{,}18$
100	$+0{,}20$	$-0{,}20$
120	$+0{,}23$	$-0{,}22$

Da die Versuche mit dem Weissmagneten gemacht wurden, besteht keine strenge Proportionalität zwischen Strom und Feldstärke. Erst bei 120 Amp. konnte an einer Neonlinie das Feld zu etwa 1000 Gauß bestimmt werden. Bei der Linie 4934 war die Gesamtintensität für diese Versuche zu schwach. Eine unsymmetrische Verschiebung der schwachen Komponenten nach außen wurde aber auch hier beobachtet.

Bei weiterer Feldsteigerung setzt ziemlich plötzlich eine so starke Verbreiterung der schwachen Komponenten ein, daß sie auf den Aufnahmen von gleicher Intensität wie die bisherigen überhaupt nicht mehr zu sehen sind. Erst bei starker Intensitätssteigerung machen sie sich durch dunkeln Hintergrund, in dem man deutlich Maxima erkennen kann, bemerkbar. Doch ist eine eindeutige Ausmessung und Zuordnung dieser Zeemantypen der Hyperfeinkomponenten nicht möglich gewesen. Dagegen zeigen die mittleren, starken Komponenten, die bis 1000 Gauß unverändert geblieben sind, bei höheren Feldstärken die gewöhnliche Zeemanaufspaltung, die für

diese Linien schon lange bekannt ist[1]). Bei 2600 Gauß wurde die Zeemanaufspaltung für beide Linien gemessen. 4934 spaltet im Longitudinaleffekt in zwei, 4554 in vier Komponenten auf. Die Abstandsverhältnisse zeigen befriedigend innerhalb der Meßgenauigkeit den theoretischen Wert. Es beträgt nämlich $a = 0{,}414$; $c = 0{,}335$; $b = 0{,}246\ \mathrm{cm}^{-1}$. Daß $a : c : b = 5 : 4 : 8$ ist, sieht man aus $a/5 = 0{,}0828$; $c/4 = 0{,}0837$; $b/3 = 0{,}0819$



Dieser Befund des magnetischen Verhaltens der Resonanzlinien von Ba II steht im Einklang mit der oben gemachten Annahme, daß die mittlere starke Komponente des feldlosen Feinstrukturtyps Bariumisotopen ohne Kernmoment, die schwachen Komponenten Isotopen mit Kernmoment entstammen. Denn im Falle eines Kernmoments i muß nach Back und Goudsmit[2]) jede Komponente des gewöhnlichen Zeemaneffekts in $2i + 1$ Feinkomponenten zerfallen, mit einer Aufspaltung von der Größenordnung der feldlosen Aufspaltung. Offenbar tritt dies für die mittleren, starken Komponenten nicht ein, sie bleiben bei allen Feldstärken scharf und zeigen den gewöhnlichen Zeemaneffekt. Die schwachen Komponenten werden aber, wie die Aufnahmen bei kleinen Feldern zeigen, anders als die starken Komponenten vom Magnetfeld unsymmetrisch beeinflußt, und bei starken Feldern ist augenscheinlich die Ausbildung der $2i + 1$ Feinkomponenten für jede Zeemankomponente eingetreten, die aber nur als verbreiterter Untergrund zur Beobachtung kommen. Würde jede Komponente des feldlosen Gebildes einem anderen Isotop mit dem Kernmoment Null angehören, so müßte die Wirkung des Magnetfeldes auf alle Komponenten die gleiche sein (gewöhnlicher Zeemaneffekt von gleicher Größe für alle drei Komponenten). Dieser Fall ist also ausgeschlossen, ebenso wie die andere Möglichkeit, daß ohne Feld ein einheitlicher Feinstrukturtyp vorliegt, der von einem einzigen Kernmoment herrührt (Aufspaltung jeder Komponente des gewöhnlichen Zeemaneffekts in $2i + 1$ Feinkomponenten). Die Annahme von zweierlei Bariumisotopen, von denen die einen das Moment Null, die anderen ein Kernmoment ungleich Null haben, scheint also aus

[1]) C. Runge u. F. Paschen, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1902, S. 720.

[2]) E. Back u. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928.

der feldlosen Struktur der Funkenresonanzlinien und ihrem magnetischen Verhalten bewiesen.

Aston[1]) gibt an, daß bei Barium das Isotop 138 die größte Intensität liefert, eine Unsymmetrie im Massenspektrogramm aber die Existenz von 136, vielleicht auch von 137 wahrscheinlich macht. Da in Fällen ungleichen Kernmoments bei verschiedenen Isotopen die geradzahligen diejenigen ohne Kernmoment sind, die ungeradzahligen aber ein Kernmoment besitzen, liegt die Annahme nahe, daß die starke, mittlere Komponente der Feinstruktur den Isotopen 138 und 136 zuzuschreiben ist, die kein Kernmoment besitzen, während 137 schwach vorhanden ist und ein Kernmoment besitzt. Das Atomgewicht von Barium mit 137,37 zeigt an, daß Ba 136 vorhanden sein muß, da die Intensität der schwachen Komponenten zusammen sicher schwächer ist als die der starken. Wären 137 und 138 allein vorhanden, so müßte das Atomgewicht näher bei 138 liegen.

Es ist beabsichtigt, die Feinstruktur der Ba-Linien und ihr magnetisches Verhalten weiter zu verfolgen.

Zusammenfassung.

1. Die Resonanzlinien von Ba II, 4934 und 4554 besitzen Feinstruktur, und zwar besteht jede aus drei Komponenten, einer starken im Schwerpunkt von zwei viel schwächeren.

2. Im longitudinalen Zeemaneffekt werden die schwachen Komponenten des feldlosen Gebildes bei kleinen Feldstärken unsymmetrisch verschoben, bei Feldstärken über 1000 Gauß stark verbreitert. Die starke, mittlere Komponente bleibt bei allen Feldstärken bis 2600 Gauß scharf und spaltet in die Komponenten des gewöhnlichen Zeemaneffekts auf.

3. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit der Annahme, daß bei Barium die Isotopen 138, 137 und 136 vorhanden sind, von denen die geradzahligen das Kernmoment Null, das ungeradzahlige ein Kernmoment ungleich Null besitzen.

Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Laboratorium des Präsidenten, 1. August 1931.

[1]) F. W. Aston, Phil. Mag. **49**, 1193, 1925.

Wirkungsquerschnitt von Argon gegen Argon$^+$.

Von **Franz Wolf** in Danzig.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1931.)

Es wird eine Methode angegeben zur Messung des gegenseitigen Wirkungsquerschnitts von Gasionen und neutralen Gasmolekülen mit Besprechung apparativer und meßtechnischer Einzelheiten. Die mit der Anordnung erhaltene Wirkungsquerschnittskurve für Argongas gegenüber Argon$^+$-Ionen verläuft bis etwa 520 Volt Geschwindigkeit nahezu horizontal und steigt bei weiter wachsender Geschwindigkeit stark an. Die Meßwerte sind größer, als sie nach rein gaskinetischen Betrachtungen herauskommen.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit soll den Anfang einer Reihe von Untersuchungen darstellen, die die Wechselwirkungen zwischen langsam bewegten Gasionen und neutralen Gasmolekülen zum Gegenstand haben, also Kanalstrahlen bei kleinen Geschwindigkeiten betreffen. Die ersten Messungen beziehen sich zunächst auf den Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Gasionen.

Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber *Ionen* im Sinne von *geladenen Atomen mit ausgedehnten Elektronenschalen* wurde bisher nur in einem einzigen Falle systematisch untersucht, und zwar von C. Ramsauer und O. Beeck[1]), die die Ionen sämtlicher Alkalien durch verschiedene Gase gehen ließen. Von den neuen Untersuchungen von Ramsauer und Mitarbeitern[2]) mit Protonen können wir in diesem Zusammenhang absehen. Denn hierbei handelt es sich um Stoßpartner von sehr viel kleinerer Ausdehnung, so daß diese Messungen eher den Elektronenuntersuchungen vergleichbar sind, wobei allerdings noch der Unterschied des Ladungsvorzeichens wesentlich ist. Auf den Zusammenhang der im folgenden mitgeteilten Messungen mit denen von Ramsauer und Beeck sowie mit einer mehr qualitativen Angabe von H. Kallmann und B. Rosen[3]) wird bei Besprechung der Meßergebnisse eingegangen. Über die absolute Bedeutung des Wirkungsquerschnitts, der im Falle der Untersuchung von Ionen auf *Richtungsänderung, Geschwindigkeitsänderung* (bis zur völligen Abbremsung) und *Verlust der Ladung* (Umladung) beruht, findet sich Näheres in den beiden angeführten Arbeiten von Ramsauer und Mitarbeitern.

---

[1]) C. Ramsauer u. O. Beeck, Ann. d. Phys. **87**, 1, 1928.
[2]) C. Ramsauer und Mitarbeiter, ebenda **8**, 709, 1931.
[3]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930.

Bei der Ausdehnung der Wirkungsquerschnittsmessung auf gasförmige Ionen schien mir besonders die Untersuchung *des* Falles aussichtsreich, bei dem Ionen mit neutralen Atomen desselben Gases zusammenstoßen. Denn wegen der Ähnlichkeit der Stoßpartner könnten hier möglicherweise irgendwelche Besonderheiten auftreten, etwa ähnliche Anomalien wie bei Elektronen infolge irgendwelcher Resonanzerscheinungen. In diesem Sinne wurde zunächst Argon gegenüber Argon$^+$ untersucht, worüber hier berichtet werden soll.

Anmerkung: Tatsächlich zeigen auch die während der Durchführung dieser Arbeit erschienenen Untersuchungen von Kallmann und Rosen[1]), daß der Elektronenaustausch zwischen Ionen und neutralen Molekülen um so leichter stattfindet, je weniger die Ionisierungs- bzw. Neutralisierungsenergie beider Teile sich voneinander unterscheiden, am leichtesten also zwischen Ionen und Molekülen desselben Gases.

Prinzip der Meßmethode.

Die Apparatur, die in Fig. 1 schematisch wiedergegeben ist, besteht aus drei Teilen, dem Erzeugungsraum der Ionen (oben in der Figur), einem

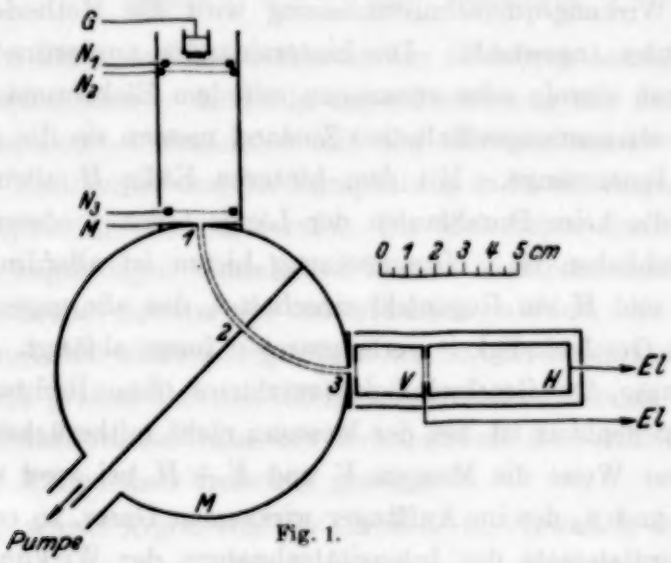


Fig. 1.

Magnetfeld (M) und dem Meßraum (rechts). Im Erzeugungsraum wie im Meßraum können durch Regelung des Gaszustromes beliebige Drucke aufrechterhalten werden, während mittels einer gemeinsamen weiten Pumpenleitung bei M durch die zum Magnetfeld führenden Spalten ständig abgepumpt wird.

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930; **64**, 806, 1930 u. a.

Der *Ionenerzeugungsraum* ist im wesentlichen dem nachgebildet, wie ihn Hogness und Lunn[1]) benutzten: Elektronen einer Glühspirale werden durch Spannungen zwischen Glühdrahtmitte (G) und den Netzen N_1 und N_2 geeignet beschleunigt und erzeugen in dem darunter liegenden größeren Raum Ionen. Diese werden durch eine kleine Spannung gegen Netz N_3 beschleunigt und erhalten zwischen N_3 und Blende 1 durch ein weiteres Feld ihre endgültige Geschwindigkeit.

Das *Magnetfeld*, dessen Richtung senkrecht zur Bildebene zu denken ist, wird durch einen großen Elektromagneten mit Polschuhen von kreisförmigem Querschnitt erzeugt. Es hat die Aufgabe, nach Art eines Massenspektrographen die gewünschte Ionenart von allen andersartigen aus dem Erzeugungsraum kommenden Ionen sowie von den Elektronen zu trennen und außerdem die Geschwindigkeit zu homogenisieren. Bei richtig eingestellter magnetischer Feldstärke durchläuft der Ionenstrahl auf kreisförmiger Bahn die Blenden 1, 2, 3 und tritt in horizontaler Richtung aus.

Der *Meßraum* dient zweierlei Zwecken, erstens der Wirkungsquerschnittsmessung bei bestimmter Ionengeschwindigkeit, zweitens der genauen Ermittlung der Geschwindigkeit der ankommenden Ionen.

1. Zur Wirkungsquerschnittsmessung wird die Methode des geradlinigen Strahles angewandt. Die hintereinander angeordneten Käfige V und H können einzeln oder zusammen mit dem Elektrometer verbunden werden. In zusammengeschaltetem Zustand messen sie die gesamte in V eintretende Ionenmenge. Mit dem hinteren Käfig H allein ergibt sich die Menge, die beim Durchlaufen der Länge l des vorderen Käfigs unbeeinflußt geblieben ist. Voraussetzung hierzu ist allerdings, daß man zwischen V und H ein Gegenfeld einschaltet, das alle gegenüber der ursprünglichen Geschwindigkeit verlangsamten Ionen abfängt. Sonst würde die Einwirkung des Geschwindigkeitsverlustes ohne Richtungsänderung, die immerhin denkbar ist, bei der Messung nicht mitberücksichtigt. Mißt man in dieser Weise die Mengen V und $V + H$ bei zwei verschiedenen Drucken p_1 und p_2 des im Auffänger wirksamen Gases, so ergibt sich aus dem Exponentialgesetz der Intensitätsabnahme der Wirkungsquerschnitt mittels der üblichen Formel:

$$Q = -\frac{1}{l \cdot (p_1 - p_2)} \left[\ln \left(\frac{H}{V+H} \right)_{p_1} - \ln \left(\frac{H}{V+H} \right)_{p_2} \right].$$

2. Die Ionengeschwindigkeit, der Abszissenwert zu jedem gemessenen Punkt der Wirkungsquerschnittskurve, könnte an sich aus der Feldstärke

[1]) Hogness u. Lunn, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 398, 1924.

des Magneten und der Ladung und Masse der Ionen ausgerechnet werden. Zur größeren Sicherheit wurden jedoch in jedem Falle durch Variation einer abbremsenden Potentialdifferenz zwischen Blende 3 und V oder auch zwischen V und H Gegenspannungskurven aufgenommen, aus deren Steilabfall die gesuchte Geschwindigkeit hervorgeht. Die Aufnahme von Gegenspannungskurven ist ja ohnehin notwendig, um das für jede Wirkungsquerschnittsmessung nötige Gegenfeld richtig bestimmen zu können.

Einzelheiten über Apparatur und Meßmethodik.

Die Fig. 1 ist im richtigen Größenverhältnis gezeichnet, so daß mittels des beigefügten Maßstabes Abmessungen entnommen werden können. Nur die Blendengrößen müssen noch angegeben werden. Nach verschiedenen Versuchen mit anderen Abmessungen erwiesen sich folgende Größen als brauchbar, um Gasdrucke und Strahlintensitäten in geeigneten Grenzen zu halten:

Blende 1: $5 \times 0{,}5\,mm^2$, rechteckig,
Blende 2: $5 \times 3\,mm^2$, rechteckig,
Blende 3: $5 \times 0{,}6\,mm^2$, rechteckig.

Der Abstand der Polschuhe senkrecht zur Bildebene beträgt 6 mm. Die Polschuhe selbst sind — außen in enger Berührung mit den Eisenkernen der Magnetspulen — zusammen mit den Glasansätzen des Erzeugungsraumes, des Meßraumes und der Pumpleitung in Picein eingegossen. Netze und Auffängerkäfige wurden berußt. Die Haltebernsteine der Auffängerkäfige und zugehörigen Umschalter in der Elektrometerleitung mußten durch metallische Schutzringe unterbrochen werden, die auf gleicher Spannung mit den Meßteilen gehalten waren, um beim Anlegen der notwendigen, oft großen Potentialdifferenzen zwischen Blende 3 und V oder V und H Polarisationseffekte und Kriechströme zu vermeiden. Die Öffnungen der Käfige sind kreisrund gewählt.

Als Gas wurde Argon von der Linde-A.-G. verwandt, das einer Stahlflasche entnommen war. Die Verunreinigung, hauptsächlich Stickstoff, betrug etwa 2%. Nach Druckreduktion mi tels Kapillaren strömte das Gas noch durch Kühlungen mit flüssiger Luft, ehe es zum Erzeugungs- bzw. Meßraum gelangte. Weiter besorgten zwei große Kühlungen mit flüssiger Luft, am Meßraum und an der Leitung zur Gaedeschen Stahlpumpe, die Kondensation von störenden Dämpfen. Im Erzeugungsraum wurden Drucke zwischen 20 und $45 \cdot 10^{-4}$ mm Hg angewandt. Die im Meßraum benutzten Drucke lagen zwischen 5 und $50 \cdot 10^{-4}$ mm Hg.

Zum Schutze des von Elektronen durchsetzten Erzeugungsraumes gegen das Streufeld der Magnetspulen war dieser mit einem 8 mm dicken Eisenmantel umgeben. Die Anbringung eines gleichen Schutzes am Meßraum ist wegen der großen Ionenmasse nicht nötig. Tatsächlich zeigten besondere Versuche, die im dritten Teil dieses Abschnitts unter „Wirkungsquerschnittsmessung" wiedergegeben sind, daß der Ionenstrahl auch ohne solchen Schutz die Öffnung des hinteren Meßkäfigs einwandfrei traf. Die Identifizierung der verschiedenen Ionenarten und die Aussonderung der für die Messungen benötigten A^+-Ionen gelang mit Sicherheit durch Aufnahme von Intensitätskurven bei stark variiertem Beschleunigungsfeld oder Magnetfeld oder Gegenfeld und durch Vergleich mit der Berechnung auf Grund der eingestellten Feldstärken.

In die Formel zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts gehen die Größen, die durch Messung gewonnen werden, in Zähler und Nenner als Differenzen ein. Das berechnete Ergebnis wird daher durch kleine Fehler in den Messungen sehr stark beeinflußt. Bei der Kompliziertheit der Anordnung muß also strengste Sorgfalt auf Konstanz aller Bedingungen während des Messens verwandt werden, damit einigermaßen brauchbare Werte herauskommen. Die größte Schwierigkeit bietet hierin die sehr geringe Strahlintensität, die sich bei Ionenbildung durch Elektronenstoß in Gasen ergibt. Während die Untersuchungen von Ramsauer und Mitarbeitern gewöhnlich mit dem bequemen und zuverlässigen Saitenelektrometer arbeiten, ist hier die erreichbare Intensität so klein, daß ihre Messung stets die Anwendung eines Comptonelektrometers erfordert. In den meisten Fällen, vor allem bei den kleineren Ionengeschwindigkeiten, mußte dessen Empfindlichkeit bis zu 22000 Skalenteilen pro Volt gesteigert werden, einem Zustand, in dem Nullpunktslage, Ausschlag und Skalenlinearität bereits stark durch kleinste Temperaturschwankungen, Erschütterungen und dergleichen beeinflußt werden. Die Anwendung von Oxydkathoden an Stelle thorierten Wolframdrahtes zur Vergrößerung der Elektronenintensität beim Ionenerzeugungsprozeß mußte unterbleiben, da sie größere Schwankungen der Elektronenemission zeigte als der käufliche Wolframdraht. Die Benutzung des langsam schwingenden Comptonelektrometers (einfache Schwingungsdauer bis zu 20 sec) macht es auch unmöglich, den zuverlässigen Weg der Messung von Zeiten für gleiche Aufladung zu gehen. Vielmehr müssen Aufladungen bei konstanter Aufladungsdauer gemessen werden, was wieder ständige Überwachung der Skalenlinearität des Elektrometers und gelegentliche Anbringung von Korrekturen an den Messungen erfordert.

Geschwindigkeitsmessung. Für die Messung der Ionengeschwindigkeit mittels Gegenspannungskurve gibt Fig. 2 ein Beispiel. Aufgetragen sind hier die mit beiden Käfigen V und H erhaltenen Ionenmengen, wenn zwischen Blende 3 und V das variable Gegenfeld der Abszisse angelegt war. (Oft wurde auch mit Käfig H allein gemessen bei Gegenfeld zwischen V und H.) Bis zu einer Gegenspannung von etwa 90 Volt bleibt der Strahl bei dem in der Abbildung wiedergegebenen Fall im wesentlichen ungeschwächt. Dann setzt rascher Abfall der Intensität ein, die bei 110 Volt Gegenfeld völlig verschwunden ist. Man entnimmt der Kurve in genauerer Darstellung als mittlere Strahlgeschwindigkeit 99,5 V mit einer Geschwindigkeitsverteilungsbreite von 18 V. Außerdem ergibt sich, daß für Wirkungsquerschnittsmessungen bei dieser Strahlgeschwindigkeit ein Gegenfeld von etwa 90 V angelegt werden muß. Dies schaltet dann auch den kleinen Teil zu langsamer Ionen aus, die, wie man aus dem allmählichen Anfangsabfall der Gegenspannungskurve von 100 auf 85 % erkennt, bereits aus dem Spalt 3 austreten — möglicherweise infolge von Zusammenstößen im Magnetfeldraum.

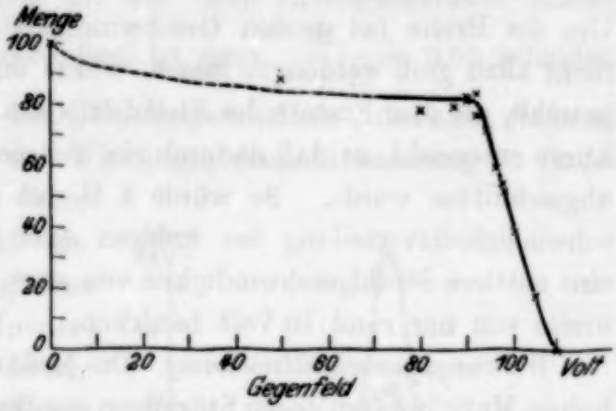


Fig. 2.

Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung des Endabfalls wird bestimmt durch die Breite der Spalte 1, 2, 3 des Magnetfeldes, solange die verschiedenen hierzu nötigen Geschwindigkeiten vom Erzeugungsraum überhaupt geliefert werden. Bei der gewählten geometrischen Anordnung und den niedrigen Drucken des Erzeugungsraumes spielt sich nun die Ionenbildung vorwiegend in dem Raum zwischen N_2 und N_3 ab. Alle Ionen erhalten hiernach die Geschwindigkeit, die dem Feld zwischen N_3 und Spalt 1 entspricht, jedoch tritt hierzu für jedes Ion noch ein vom Ort seiner Erzeugung abhängiger Bruchteil der zwischen N_2 und N_3 angelegten Spannung als zusätzliche Geschwindigkeit. Die ganze Breite der Geschwindigkeitsverteilung des aus dem Erzeugungsraum austretenden Ionenstrahles ist demnach gleich der Spannung zwischen N_2 und N_3. Da die Spalte des Magnetfeldes aus Intensitätsgründen etwas groß bemessen sind, so ließe sich demnach die Geschwindigkeitsverteilungsbreite dadurch herabdrücken, daß man eine genügend kleine Spannung zwischen N_2

und N_3 verwendet. Freilich greift das Feld zwischen N_3 und Spalt 1 um so mehr in den eigentlichen Erzeugungsraum durch und verwischt damit die schärfere Geschwindigkeitsverteilung wieder, zu je größeren Spannungen zwischen N_2 und Spalt 1 man übergehen muß. Im allgemeinen wurde bei den endgültigen Messungen auf eine unwesentliche Verschärfung der Geschwindigkeitsverteilung durch Unterteilung des Feldverlaufs zwischen N_2 und Spalt 1 mittels des Netzes 3 verzichtet zugunsten einer größeren Intensität. Dann blieb die Geschwindigkeitsbreite zunächst allein durch die Breite der Spalte im Magnetfeld bestimmt. Sie wächst etwa proportional der gesamten angelegten Ionenbeschleunigungsspannung. Um die Breite bei großen Geschwindigkeiten und reichlicher Intensität nicht allzu groß werden zu lassen, wurde dort die Gegenspannung größer gewählt, als dem Einsatz des Steilabfalls der zugehörigen Gegenspannungskurve entspricht, so daß dadurch ein Teil der natürlichen Breite künstlich abgeschnitten wurde. So würde z. B. bei der in Fig. 2 gegebenen Geschwindigkeitsverteilung das Anlegen einer Gegenspannung von 100 Volt eine mittlere Strahlgeschwindigkeit von etwa 105 Volt und eine Verteilungsbreite von nur rund 10 Volt bewirken.

Wirkungsquerschnittsmessung. Die Meßanordnung ist hier in besonders hohem Maße insofern gegen Störungen empfindlich, als man es im Gegensatz zu früheren Wirkungsquerschnittsuntersuchungen, wo die geladenen Partikel stets durch Glühemission oder lichtelektrisch erzeugt wurden, mit *zwei* Gasräumen zu tun hat, wodurch nicht nur die Wirkungsquerschnittsmessung selbst, sondern auch die notwendige Konstanz der Ionen*erzeugung* durch Druckschwankungen des Gases und der Dampfreste gefährdet sind. Die Ionenerzeugung erwies sich abhängig selbst von den Pausen, die zwischen den einzelnen Glühperioden der Elektronenquelle eintraten. Es lagern sich offenbar rasch wieder Gas- und Dampfreste an der Oberfläche des Glühdrahtes an, die die Elektronenemission beeinflussen. Genügend konstant wurde die Ionenintensität erst, wenn man zunächst zu Beginn jeder Meßreihe längere Zeit vorglühte und dann vor jedem einzelnen zur Messung benutzten Glühen mit genau festgehaltenen Zeiten eine blinde Vorglühperiode zur Ausheizung der Wolframspirale einlegte.

Wegen der Diffusion durch die Spalte des Magnetfeldes schwankt der Gasdruck im Erzeugungsraum etwas mit dem Druck des Meßraumes, der ja absichtlich verändert werden muß. Die damit unvermeidlich verbundene Intensitätsschwankung der Ionenerzeugung spielt jedoch insofern keine Rolle, als in die Wirkungsquerschnittsformel nur jeweils das Verhältnis der unter gleichen Druckbedingungen gemessenen Mengen H und

$V + H$ eingeht. Man muß nur bei jeder Druckänderung im Meßraum genügend lange warten, bis in der ganzen Apparatur Druckgleichgewicht hergestellt ist. Praktisch reichten hierzu drei Minuten aus.

Ernste Störungen wären aber dadurch denkbar, daß der hintere Käfig nicht sein Intensitätsmaximum erhält, wenn die Ionenbeschleunigungsspannung auf das Intensitätsmaximum für den Eingang in Käfig V eingestellt ist. Einen ersten Anhalt über diese Frage gibt das Verhältnis der Ionenmenge, die nach H gelangt, zur gesamten in V und H eintretenden Ionenmenge. Bei kleinem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg (völliges Vakuum läßt sich im Meßraum wegen des aus dem Erzeugungsraum hineindiffundierenden Gases nicht herstellen) ist etwa $\frac{H}{V+H} = 0{,}65$ gefunden. Dieser Wert nähert sich sehr dem „Vakuumverhältnis", das man praktisch bei derartigen Anordnungen zur Wirkungsquerschnittsmessung zu finden gewohnt ist, und zeigt daher mindestens, daß der Strahl annähernd auf die Öffnung des hinteren Käfigs gerichtet ist. Immerhin könnte noch ein Teil der Intensität von den Blenden zwischen vorderem und hinterem Käfig abgefangen werden, so daß bei geringsten unbeabsichtigten Schwankungen des Ionenbeschleunigungsfeldes oder des Magnetfeldes erhebliche Intensitätsschwankungen für den Käfig H resultierten. Fig. 3 zeigt aber die Intensitätsverteilung in Käfig H bzw. beiden Käfigen $V + H$ (also am Eingang von V), wenn die Ionenbeschleunigungsspannung variiert wurde. Man sieht, daß das Intensitätsmaximum für beide Fälle bei der gleichen Ionenbeschleunigung liegt, daß also derartige Störungen nicht auftreten konnten.

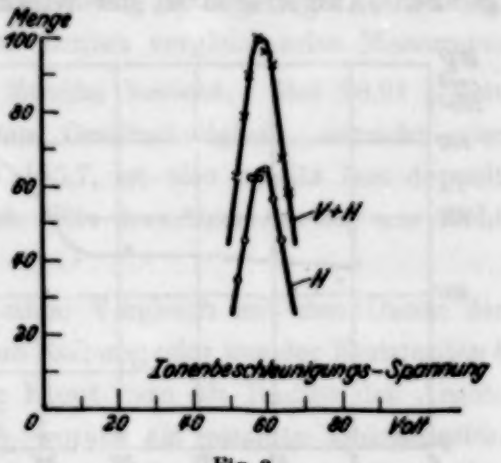


Fig. 3.

Obwohl auch kein unmittelbarer Einfluß auf das Verhältnis $\frac{H}{V+H}$ zu bemerken war, wenn die Eintauchtiefe des Kühlstutzens am Meßraum in flüssige Luft künstlich verändert wurde, so muß die anfänglich erhaltene große Streuung der Wirkungsquerschnittswerte doch auf Schwankungen restlicher Dampfdrucke zurückgeführt werden. Denn die Streuung ließ sich auf um so erträglicheres Maß herabdrücken, je rascher die Messungen

verliefen. Bei der endgültigen Meßweise wurde daher jeweils für festgehaltene Ionengeschwindigkeit die Bestimmung des Quotienten $\frac{H}{V+H}$ aus nur wenigen Einzelmessungen abwechselnd bei großen und kleinen Gasdrucken in äußerst rascher Aufeinanderfolge vorgenommen und möglichst oft wiederholt. Wenn dann zur Berechnung eines Wirkungsquerschnittswertes nur immer zwei unmittelbar nacheinander gemessene Verhältnisse $\frac{H}{V+H}$ mit ihren zugehörigen Drucken verwandt wurden, so fielen Dampfeinflüsse am wenigstens ins Gewicht. Durch Steigerung der Anzahl solcher Einzelmessungen ließ sich für den daraus erhaltenen Mittelwert genügende Genauigkeit erzielen.

Ergebnisse.

In der Fig. 4 sind die Meßergebnisse zu einem Kurvenbild zusammengefaßt. Aufgetragen ist der Wirkungsquerschnitt in cm^2/cm^3 von Argongas bei 1 mm Druck und 0° C gegenüber einfach positiven Argonionen in Abhängigkeit von der Ionengeschwindigkeit, die in $\sqrt{\text{Volt}}$ gegeben ist. Der untersuchte Geschwindigkeitsbereich liegt zwischen 4,64 $\sqrt{\text{Volt}}$, entsprechend 21,5 Volt, und 28,91 $\sqrt{\text{Volt}}$, entsprechend 837 Volt. Die Breite der jeweils zur Messung benutzten Geschwindigkeitsverteilung wächst von 10 Volt bei kleinsten bis zu 60 Volt bei den größten Geschwindigkeiten. Die Ordinaten stellen Mittelwerte aus zahlreichen Einzelmessungen dar. In einem Falle sind 8, sonst bis 20 Einzelwerte zu ihrer Berechnung benutzt. Die Streuung der Einzelmessungen ist bei kleinen Ionengeschwindigkeiten erheblich, bei größeren geringer. Als mittlerer Fehler der aufgetragenen Mittelwerte ergibt sich $\pm 13{,}5$ im ungünstigsten und $\pm 4{,}15$ im günstigsten Falle. Der Verlauf der durch die Punkte hindurchgelegten Kurve scheint qualitativ außer Zweifel. Insbesondere wurde häufig abwechselnd zwischen größten und kleinsten Geschwindigkeiten gemessen, um dadurch die Realität des auffallenden Unterschiedes zwischen den Ordinaten zu sichern.

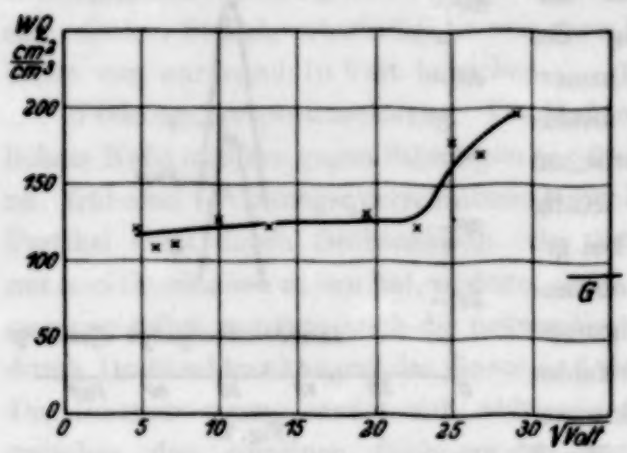


Fig. 4.

Zunächst ist ein Anstieg des Wirkungsquerschnitts gegen kleinste Geschwindigkeiten hin, wie ihn Ramsauer und Beeck[1]) gegenüber Alkaliionen fanden, hier nicht nachweisbar. Allerdings reichten dort die Messungen bis zu 1,3 $\sqrt{\text{Volt}}$ hinab, während hier Intensitätsmangel das Heruntergehen mit der Geschwindigkeit unter 4,64 $\sqrt{\text{Volt}}$ unmöglich machte, so daß beide Untersuchungen nur in beschränktem Maße vergleichbar sind. Es zeigt sich eher ein ganz leichter Anstieg des Wirkungsquerschnitts mit wachsender Geschwindigkeit bis etwa in die Gegend von 22,8 $\sqrt{\text{Volt}}$ (520 Volt). Eigentliche Anomalien wie bei langsamen Elektronen — Maxima oder Minima — treten hier nicht auf. Man hat vielmehr über ein großes Geschwindigkeitsintervall hinweg einen fast von der Geschwindigkeit unabhängigen Wirkungsquerschnitt wie in der kinetischen Gastheorie. Wir können diesen etwa mit 120 cm^2/cm^3 ansetzen.

Als wichtigstes und überraschendes Ergebnis der Messungen ist der bei ungefähr 520 Volt beginnende starke Anstieg der Kurve zu betrachten, an dessen Realität wegen der oben erwähnten vergleichenden Messungen mit kleinen Geschwindigkeiten kein Zweifel besteht. Bei 28,91 $\sqrt{\text{Volt}}$ (837 Volt), der größten untersuchten Geschwindigkeit, erreicht der Wirkungsquerschnitt schon den Wert 195,7, ist also bereits fast doppelt so groß wie in dem konstanten Gebiet. Ein derartiger Anstieg war nicht unmittelbar vorauszusehen.

Die folgende Tabelle vermittelt einen Vergleich mit den Daten der kinetischen Gastheorie. Aus der inneren Reibung oder aus der Konstanten b der van der Waalsschen Gleichung kennt man als Radius des Argonatoms den Wert $r = 1{,}43 \cdot 10^{-8}$ cm[2]), woraus als gesamte Querschnittsfläche von Argongas bei 1 mm Druck und 0° C gegenüber anfliegenden punktförmigen Stoßpartnern (Elektronen) 22,85 cm^2/cm^3 folgt. Sinnvoller als mit dieser Größe vergleicht man jedoch den hier gemessenen Wirkungsquerschnitt von Argonionen A^+ und neutralem Argongas A^0 mit demjenigen, der sich gaskinetisch ergeben würde, wenn man neutrale Argonatome A^0 gegen Argongas A^0 von 1 mm Druck und 0° C anfliegen ließe. In diesem Falle beeinflussen sich zwei Stoßpartner nicht, solange der gegenseitige Abstand ihrer Mittelpunkte größer als $2r$ bleibt. Wie bei den Betrachtungen der kinetischen Gastheorie, wo man zur Vereinfachung dem einen Stoßpartner den doppelten Radius zuteilt, den anderen aber punktförmig annimmt, ergibt sich also hier als wirksamer Querschnitt,

[1]) C. Ramsauer u. O. Beeck, Ann. d. Phys. **87**, 1, 1928.
[2]) Landolt-Börnstein, I. Ergänzungsband 1927, S. 69.

auf dem gegenseitige Beeinflussung zweier Atome stattfindet, bei Betrachtung eines einzigen Stoßvorganges eine Kreisscheibe vom Radius $2r$, d. h. vom vierfachen Querschnitt des Argonatoms. Wir erhalten also auch im Kubikzentimeter bei 1 mm Druck und 0° C das Vierfache der obigen Fläche von 22,85.

Vergleich von Messung und kinetischer Gastheorie.

Kinet. Gastheorie	Radius des Argonatoms	$1{,}43 \cdot 10^{-8}$ cm
	Einfache Querschnittsfläche von Argon unter 1 mm Hg, 0° C	$22{,}8_5$ cm²/cm³
	Radiensumme für Stöße $A^0 \rightarrow A^0$	$2{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm
	Querschnittsfläche für Stöße $A^0 \rightarrow A^0$	91,4 cm²/cm³

	Geschwindigkeit Volt	Wirkungsquerschnitt cm²/cm³	Radiensumme cm	Radiensumme / neutrale Radiensumme
Messung $A^+ \rightarrow A^0$	21 bis 520	$\sim$ 120	$\sim 3{,}27 \cdot 10^{-8}$	$\sim$ 1,14
	837	195,7	$4{,}18 \cdot 10^{-8}$	1,46

Als gegenseitiger Wirkungsquerschnitt neutraler Argonatome untereinander (A^0 gegen A^0) ist demnach der Wert 91,4 cm²/cm³ in die Tabelle eingesetzt. Darunter finden sich die schon angegebenen, hier gemessenen Wirkungsquerschnitte, und zwar für das konstante Gebiet zwischen 21 und 520 Volt und für die größte angewandte Geschwindigkeit. In dem konstanten Gebiet ist der gemessene Wirkungsquerschnitt rund $^1/_3$mal größer als der gaskinetische, was einleuchtend erscheint, da ja das Ion auch noch mit seinem elektrischen Feld auf das Atom einwirkt. Bei der Geschwindigkeit von 837 Volt ist der gemessene Wert schon auf mehr als das Doppelte des gaskinetischen gewachsen. Übrigens lassen sich diese Verhältnisse auch übersichtlich aus der Fig. 4 ersehen, wo zu diesem Zwecke der gaskinetische Wirkungsquerschnitt mit G rechts am Rande eingetragen ist.

In der vierten Spalte der Tabelle ist vom Wirkungsquerschnitt zur Summe der Radien zweier sich stoßender Partikel übergegangen. Der Wert, den Kallmann und Rosen[1]) auf Grund ihrer mehr qualitativen Untersuchungen für die Ionengeschwindigkeit 400 Volt angeben, von „etwa $3 \cdot 10^{-8}$ cm" liegt wenig unter dem entsprechenden Wert unserer Tabelle. Aus Spalte 5 folgt schließlich, daß die aus den vorliegenden Messungen ermittelte Radiensumme im Geschwindigkeitsbereich von 21 bis 520 Volt etwa das 1,14fache der neutralen Radiensumme beträgt, während dieses Verhältnis bei 837 Volt bereits auf 1,46 angewachsen ist. Von der Radien-

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 84, 1930.

summe auf den Ionenradius selbst zu schließen, erscheint zwecklos, da nur die Radiensumme als Ganzes einen wirklichen, allein durch den *betreffenden* Stoßvorgang charakterisierten physikalischen Sinn hat.

Zum Schluß sei bemerkt, daß weitere Untersuchungen zur genaueren Festlegung und Erweiterung der gemessenen Wirkungsquerschnittskurve im Gange sind. Der Anstieg mit wachsender Geschwindigkeit scheint bereits durch erste Messungen von Herrn cand. H. Kehler im hiesigen Institut mit anderer Anordnung qualitativ bestätigt. Ferner soll dem Wesen des Anstieges, der möglicherweise mit Umladungen zusammenhängt, durch besondere Untersuchungen nachgegangen werden. Schließlich ist durch Ausdehnung der Messungen auf andere Gase und andere, auch mehrfach geladene Ionen weiteres interessantes Material zu erwarten.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben und in apparativen und meßtechnischen Einzelheiten besprochen, die zur Messung des gegenseitigen Wirkungsquerschnitts von Gasionen und neutralen Gasmolekülen dient.

Der gegenseitige Wirkungsquerschnitt von einfach positiven Argonionen und neutralem Argongas wird im Geschwindigkeitsbereich von 21,5 bis 837 Volt gemessen und die Geschwindigkeitsabhängigkeit in Kurvenform angegeben.

Die Wirkungsquerschnittskurve verläuft bis hinauf zu etwa 520 Volt nahezu horizontal, darüber setzt starker Anstieg mit wachsender Geschwindigkeit ein.

Die gemessenen Wirkungsquerschnittswerte und die daraus folgenden Radiensummen von zwei sich stoßenden Partikeln werden mit den Daten der kinetischen Gastheorie verglichen und größer als diese gefunden.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich der Helmholtz-Gesellschaft, die Mittel zur Beschaffung von Pumpen und Materialien zur Verfügung stellte, sowie der Linde-A.-G., Höllriegelskreuth, für kostenlose Überlassung des nötigen Argongases. Ferner danke ich den Herren cand. A. Borrmann und H. Kehler für ihre Hilfe bei den Druckmessungen.

Danzig-Langfuhr, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, Juli 1931.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.)

Dämpfungsmessungen an schwingenden Stahlstäben.

Von **Dankwart Schenk** in Frankfurt a. M.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juli 1931.)

In der nachfolgenden Arbeit wurde der Versuch gemacht, die Ermüdungserscheinungen von Stahlstäben an Hand ihrer Dämpfungsänderung zu untersuchen. An zwei Stäben wurde beobachtet, daß das Dämpfungsdekrement keine konstante Größe ist, sondern mit der Amplitude sich ändert. Bei längerer Behandlung verloren die beiden untersuchten Stäbe ihre Schwingungsfähigkeit. Durch Röntgenanalyse konnte nachgewiesen werden, daß die Dämpfungsänderung mit einer Strukturänderung verbunden ist.

Einleitung. Wenn ein Material längere Zeit einer periodischen Beanspruchung unterworfen wird, so kann es zum Bruch kommen, obwohl die Einzelbeanspruchungen wesentlich unter der statischen Bruchgrenze liegen. Diese Erscheinung bezeichnet man als Ermüdungsbruch. Die einem solchen Bruch vorangehende Ermüdung bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es sollte an schwingenden Stahlstäben untersucht werden, ob aus dem Verhalten der Dämpfung ein Schluß auf ihren Ermüdungszustand gezogen werden kann. Da dieser auf Änderung der Materialstruktur zurückgeführt zu werden pflegt, so wurde weiterhin der Versuch gemacht, die durch Dämpfungsmessungen erwiesene Ermüdung durch Röntgenanalyse zu bestätigen.

Die Dämpfung kann entweder nach Bjerknes aus der Resonanzkurve bestimmt werden oder aus dem Amplitudenverlauf der freien Schwingung. Im ersten Falle muß bei konstanter Erregung mit verschiedenen Frequenzen die Amplitude der erzwungenen Schwingung, im zweiten die zeitlich veränderliche Amplitude der freien Schwingung untersucht werden. Bei den benutzten Stahlstäben sind diese Amplituden allgemein recht klein. Es war daher ein besonderes Meßverfahren auszuarbeiten.

I. Messung der Schwingungsamplitude.

Quarzplatten als Schwingungsanzeiger. An geeigneter Stelle des Stabes wird eine Piezoquarzplatte aufgekittet[1]). Erleidet die Staboberfläche eine Längenänderung, so überträgt diese sich auch auf die Platte; auf ihr tritt dabei eine elektrische Ladung auf. Findet die Änderung periodisch

[1]) W. G. Caddy, Phys. Rev. (2) **21**, 371, 1923.

statt, so liefert die Platte Wechselspannungen. Diese sind proportional der Deformation und somit ein Maß für die Amplitude.

Die Stäbe und die Quarzplatten. Die bei den ersten Versuchen verwendeten zwei Stahlstäbe I und II hatten die folgenden Abmessungen:

I ... $l_s = 25$ cm, $b_s = 2{,}08$ cm, $d_s = 0{,}517$ cm.

II ... $l_s = 24{,}8$ cm, $b_s = 2{,}23$ cm, $d_s = 0{,}69$ cm.

Auf diese Stäbe kittete man in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise mit rotem Siegellack eine Quarzplatte von den Dimensionen:

P ... $l_Q = 2{,}1$ cm, $b_Q = 2{,}1$ cm, $d_Q = 0{,}3$ cm [1]).

Um guten Kontakt zu erhalten, wurde die Platte versilbert und auf die Silberschicht Stanniol geklebt. Die Abnahme der Spannung erfolgte durch

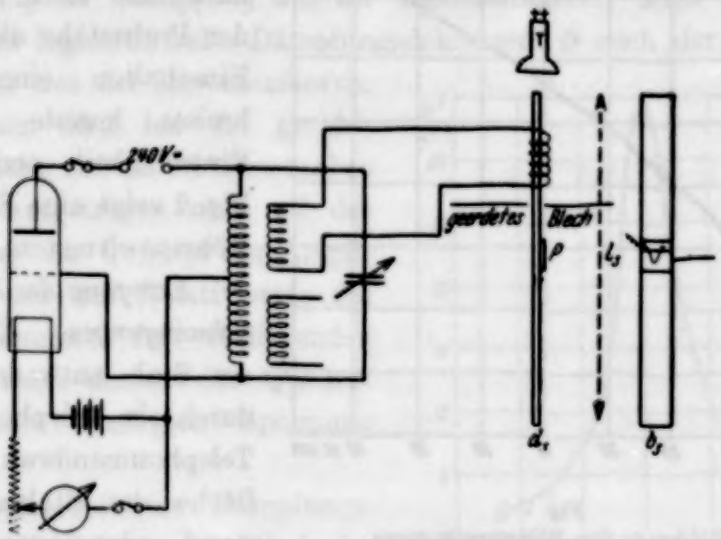


Fig. 1. Schaltung des Röhrengenerators.

einen Kupferdraht, der durch ein Gummiband angedrückt wurde; die andere Elektrode bildete der Stahlstab selbst, der an einem dünnen Kupferdraht aufgehängt war.

Messung der Wechselspannungen der Quarzplatte mittels Röhrenvoltmeter. Zur Messung der ebenfalls kleinen Wechselspannungen wurde ein Röhrenvoltmeter benutzt. Die Quarzplatte liefert bei ihrer Deformation zunächst elektrische Ladungen; die auftretende Spannung ist von der Größe der Kapazität abhängig. Um möglichst hohe Spannungen zu erzielen, muß daher die Meßanordnung eine geringe Eingangskapazität besitzen, eine Bedingung, die bei einem Röhrenvoltmeter im allgemeinen erfüllt ist.

Das benutzte Röhrenvoltmeter enthielt drei Verstärkerstufen mit Transformatorkopplung. Die Außenelektrode der Quarzplatte wurde

[1]) Bezogen von der Firma Dr. Steeg & Reuter, Homburg v. d. H.

über einen Blockkondensator von 1000 cm an das Gitter der ersten Röhre angeschaltet; der Stahlstab, der die andere Elektrode bildet, war geerdet. Die letzte Röhre arbeitete als Anodengleichrichter. Der restliche Anodenstrom wurde kompensiert, so daß das angeschlossene Galvanometer zunächst stromlos war.

Eichung des Röhrenvoltmeters. Die Eichung des Röhrenvoltmeters erfolgte mittels einer kapazitiven Spannungsteilerschaltung. Mit Rücksicht auf die Frequenzabhängigkeit des Röhrenvoltmeters mußte die Eichspannung einwellig sein und dieselbe Frequenz besitzen, wie die zu messende Spannung. Als Stromquelle wurde ein Röhrengenerator benutzt, der auch zur Anregung der Probestäbe diente. Durch Einschalten eines Zwischenkreises konnte hinreichende Einwelligkeit erzielt werden. Fig. 2 zeigt eine Eichkurve des Röhrenvoltmeters.

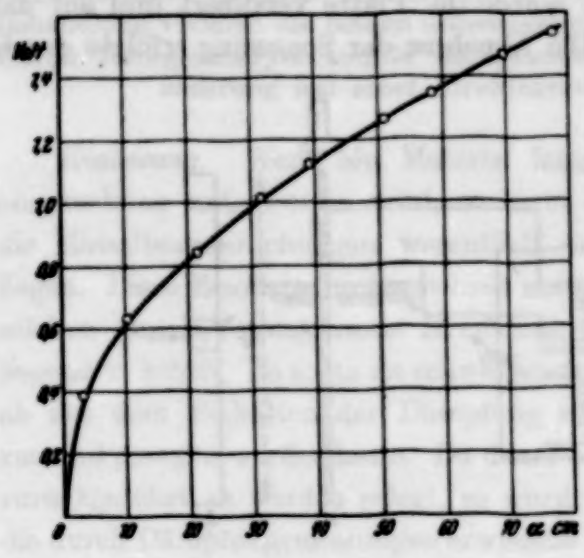


Fig. 2.
Eichkurve des Röhrenvoltmeters.
Frequenz 3160 sec^{-1}.

Erregung des Stahlstabes zu Schwingungen. Erregt wurde der Stab entweder akustisch durch ein Telephon, wobei die Telephonmembran einer Stirnfläche des Stabes gegenüberstand, oder magnetisch durch eine übergeschobene Spule. Die elektrische Energie lieferte in beiden Fällen ein Röhrengenerator, mit einer Telefunkenröhre RV 218 III. Für die magnetische Erregung erhielten die Stäbe eine Vormagnetisierung.

Die Frequenz des Röhrengenerators wurde teils durch ein stroboskopisches Verfahren mittels einer Glimmlampe, teils durch einen Resonanzkreis bestimmt.

Messung der Schwingungsamplitude bei der longitudinalen Grundschwingung. Auf Grund einer einfachen theoretischen Überlegung ergibt sich folgende Formel zur Bestimmung des Absolutwertes der Amplitude der longitudinalen Grundschwingung:

$$\Delta l_g = 2A = \frac{l_g \cdot C_x}{d_{12} \cdot \varepsilon \cdot l_Q \cdot \sin \frac{l_Q}{l_g} \cdot \frac{\pi}{2}}.$$

Hierin bedeutet: Δl_s die Verlängerung des Stabes, A die Amplitude der Schwingung, l_g die am Röhrenvoltmeter wirksame Spannung, C_x die resultierende Kapazität bei Anschluß der Quarzplatte an das Röhrenvoltmeter, d_{12} den für die vorliegende Plattenanordnung gültigen piezoelektrischen Modul ($6{,}86 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm^{1/2}\,g^{-1/2}\,sec}$[1]), ε den maßgebenden Elastizitätsmodul ($8050\,\mathrm{kg/mm^2}$), l_Q die Länge der Quarzplatte und l_s die Länge des Stahlstabes.

Messungen der bei den folgenden Versuchen benutzten Höchstamplituden ergaben Werte von etwa 1 bis $10 \cdot 10^{-8}$ cm.

II. Dämpfungsmessungen.

Bestimmung der Dämpfung aus der Resonanzkurve. Man bestimmt gewöhnlich das logarithmische Dämpfungsdekrement ϑ nach der Methode von Bjerknes aus der Resonanzkurve. Im allgemeinen wird bei der graphischen Darstellung auf der Abszissenachse die Frequenz aufgetragen und auf der Ordinatenachse das Quadrat der Amplitude, da es nur auf Relativwerte der Energie ankommt; im vorliegenden Falle wurde statt dessen das Quadrat der am Quarz erzeugten Spannung aufgetragen.

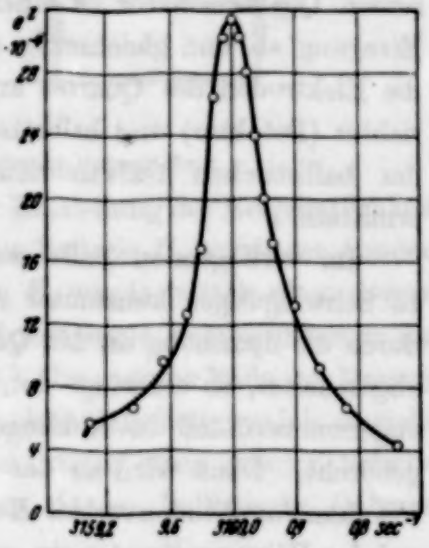


Fig. 3.
Resonanzkurve von Stab I.
Biegungsgrundschwingung.

Als Beispiel sei eine Dämpfungsmessung für die Biegungsgrundschwingung von Stab I (Schwingungsrichtung parallel zur Breite b_s) mit der Frequenz $3160\,\mathrm{sec^{-1}}$ beschrieben (Fig. 3). Durch einen kleinen Zusatzdrehkondensator variierte man die Frequenz des erregenden Wechselstromes. Das logarithmische Dämpfungsdekrement ϑ ließ sich dann nach der Formel:

$$\vartheta = \frac{\pi\,(\nu_1^2 - \nu_2^2)\,\nu_r^2}{2\,\nu_1^2 \cdot \nu_2^2}$$

errechnen[1]). Hierin bedeuten λ_r die Resonanzfrequenz ($3160\,\mathrm{sec^{-1}}$), ν_1 und ν_2 die Frequenzen an den Stellen, wo die Ordinaten halb so groß

[1]) Wie weiter unten mitgeteilt wird, zeigten die Stäbe eine mit der Amplitude veränderliche Dämpfung. Der nach obiger Formel errechnete Wert ist somit derjenigen Amplitude zuzuordnen, welche der halben Energie entspricht.

sind wie im Resonanzpunkt ($\nu_1 = 3160{,}3\,\mathrm{sec}^{-1}$ und $\nu_2 = 3159{,}8\,\mathrm{sec}^{-1}$). Die Werte eingesetzt ergibt:

$$\vartheta = 5{,}2 \cdot 10^{-4}.$$

Bestimmung der Dämpfung nach einem ballistischen Verfahren. Die Dämpfung der *longitudinalen* Grundschwingung mit der Eigenfrequenz $1 \cdot 10^4\,\mathrm{sec}^{-1}$ ließ sich nach dem Verfahren von Bjerknes nicht bestimmen, da es nicht gelang, die Frequenzen des Wechselstroms zur Erregung der erzwungenen Schwingungen hinreichend konstant zu halten. Nun hat Chaikin[1]) eine Methode der Dämpfungsbestimmung entwickelt, die sich besonders für sehr kleine Dämpfungen eignet, und die er bei piezoelektrischen Resonatoren angewendet hat.

Das Verfahren von Chaikin besteht im wesentlichen in einer Ermittlung des zeitlichen Amplitudenverlaufs der freien Schwingung. Chaikin erregt seinen Quarzresonator zu einer konstanten Amplitude, schaltet dann die Erregung ab und gleichzeitig oder nach einer bekannten Zeitdifferenz Δt die Elektroden des Quarzes an einen Meßkreis an, bestehend aus Gleichrichter (Detektor) und ballistischem Galvanometer. Aus den Ausschlägen des ballistischen Galvanometers läßt sich dann die Amplitudenkurve ermitteln.

Im vorliegenden Falle wurde der Stahlstab in einer Eigenfrequenz zu Schwingungen konstanter Amplitude erregt. Die Amplitude ließ sich durch die Spannung an der Quarzplatte kontrollieren. Wird die Erregung abgeschaltet, so schwingt der Stahlstab gedämpft aus. Es sei zunächst angenommen, daß das Abklingen der Amplitude der Funktion $A = A_0\, e^{-\delta t}$ gehorcht. Dann wird an der Quarzplatte eine Wechselspannung erzeugt mit dem Amplitudenverlauf $E = E_0 \cdot e^{-\delta t}$. Wirkt diese Wechselspannung auf das Röhrenvoltmeter ein, so erhält man an einem in den Ausgangskreis eingeschalteten ballistischen Galvanometer einen gewissen Ausschlag α_0. Wird die Wechselspannung der Quarzplatte erst nach einer gewissen Zeit Δt nach dem Abschalten der Erregung an das Röhrenvoltmeter angeschaltet, so kommt nur noch der Spannungsverlauf $E' = E'_0\, e^{-\delta t}$ zur Wirkung, wobei $E'_0 = E_0\, e^{-\delta \Delta t}$ ist. Diesem Spannungsverlauf entspreche ein ballistischer Ausschlag α'. Es ist nun

$$\frac{E_0}{E'_0} = e^{\delta \Delta t} \quad \text{also} \quad \delta = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{E_0}{E'_0}$$

und

$$\vartheta = \frac{\delta}{\nu} = \frac{1}{\nu \Delta t} \cdot \ln \frac{E_0}{E'_0}.$$

[1]) S. Chaikin, ZS. f. Hochfrequenztechn. **35**, 6, 1930.

Hat man daher das ballistische Galvanometer so geeicht, daß die zu seinen Ausschlägen α_0 und α' gehörigen Anfangsamplituden E_0 und E_0' bekannt sind (es genügt in relativem Maß), so gestattet die Methode die Bestimmung von ϑ. Dabei ist Voraussetzung, daß das Abklingen nach ein und derselben e-Funktion erfolgt, d. h. daß ein konstanter Wert von ϑ vorliegt.

Die Anordnung zeigt Fig. 4. Außer dem Galvanometer G_1 wurde an das Röhrenvoltmeter noch ein ballistisches Galvanometer G_2 an-

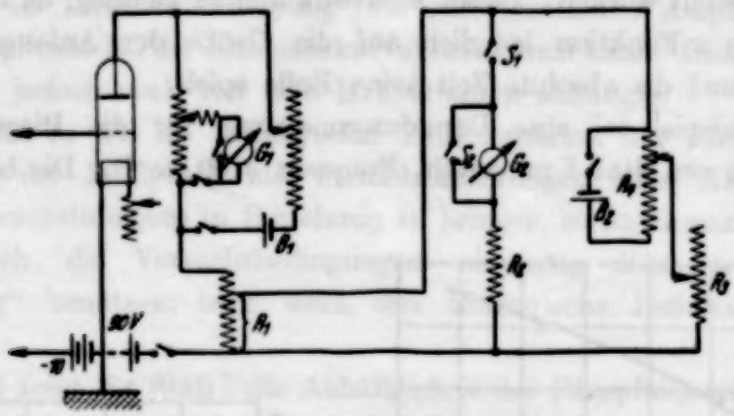


Fig. 4. Schaltung für das ballistische Meßverfahren.

geschlossen. Der Widerstand R_1 diente zur Einstellung der Empfindlichkeit. Mit Hilfe der Widerstände R_2 bis R_4 und der Batterie B_2 wurde der Anodenruhestrom kompensiert. Bei Messung von E_0 wurde mittels eines doppelpoligen Schalters zur gleichen Zeit die Erregerspule kurzgeschlossen und das Galvanometer angeschaltet (Schalter S_1). Im anderen Falle, bei Messung von E_0', wurde durch einen ersten Schalter eines Helmholtzpendels zunächst die Erregerspule wiederum kurzgeschlossen; durch einen zweiten Schalter wurde dann nach bekannter Zeitdifferenz Δt das ballistische Galvanometer angelegt.

Bei den Versuchen stellte es sich heraus, daß die Dämpfung nicht konstant war, sondern von der Amplitude abhing. Zur Untersuchung dieses Verhaltens reichen relative Werte des Dekrements aus; dementsprechend ließ sich das ballistische Meßverfahren noch vereinfachen. Es genügt nämlich, ohne Zeitmessung die ballistischen Ausschläge für verschieden große Anfangsamplituden zu bestimmen, so daß das Helmholtzpendel sich erübrigt. Ein Maß für die Anfangsamplituden liefern die Ausschläge α_1 und α_2 des Galvanometers G_1; sind β_1 und β_2 die entsprechenden Ausschläge des ballistischen Galvanometers G_2, so erhält man das Verhältnis der Dekremente zu:

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \frac{\beta_2 \cdot \alpha_1}{\beta_1 \cdot \alpha_2}.$$

Ballistische Eichung des Röhrenvoltmeters. Die *relative* Eichung erfolgte mit Hilfe des schwingenden Stabes selbst. Dieser wurde dabei zu konstanter Amplitude erregt, darauf die Erregung ab- und das ballistische Galvanometer im gleichen Augenblick eingeschaltet. Um verschiedene Meßpunkte festzulegen, fand eine kapazitive Spannungsteilerschaltung Anwendung. Fig. 5 gibt eine Eichkurve für die Frequenz 3160 sec^{-1} wieder. Die verschieden gekennzeichneten Meßpunkte (○, ●) sind an verschiedenen Tagen ermittelt worden. Dieses Eichverfahren ist zulässig, da es bei einer bestimmten e-Funktion lediglich auf die Größe der Anfangsamplitude ankommt und die absolute Zeit keine Rolle spielt.

Als Beispiel sei eine Dämpfungsmessung für die Biegungsgrundschwingung von Stab I mitgeteilt (Frequenz 3160 sec^{-1}). Die ballistischen

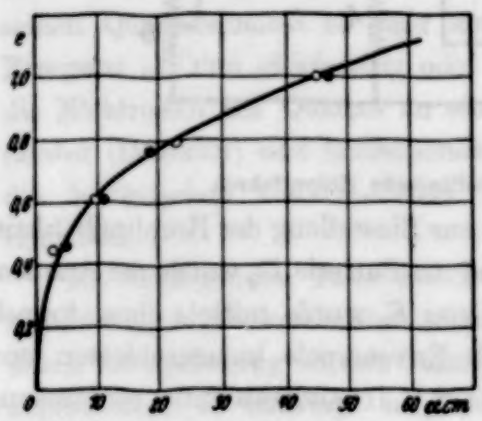


Fig. 5.
Ballistische Eichkurve des Röhrenvoltmeters. Frequenz 3160 sec^{-1}.

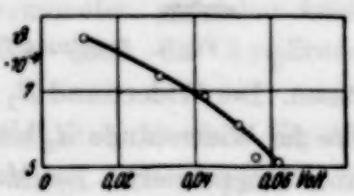


Fig. 6.
Abhängigkeit des Dämpfungsdekrementes von der Amplitude für Stab I. Biegungsgrundschwingung. Frequenz 3160 sec^{-1}. Bestimmung der Dämpfung aus *mehreren* Resonanzkurven. Aufgenommen am 20. Oktober 1929.

Ausschläge für E_0 und E_0' betrugen bei einer Zeitdifferenz $\Delta t = 139 \cdot 10^{-3}$ sec, 15,5 bzw. 10,2 cm. Aus der Eichkurve folgt für das Verhältnis $\frac{E_0}{E_0'} = 1{,}155$. Daraus ergibt sich δ zu 1,034 und schließlich $\vartheta = 3{,}26 \cdot 10^{-4}$ [1]).

Abhängigkeit der Dämpfung von der Amplitude. Sowohl die Bestimmungen der Dämpfung aus der Resonanzkurve wie auch nach der ballistischen Methode hatten ergeben, daß die Werte des Dekrements von der Amplitude abhängig sind.

---

[1]) Oben war nach der Resonanzmethode bei derselben Amplitude der Wert $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ ermittelt worden. Die beiden Werte wurden in einem Zeitabstand von etwa 4 Monaterr gemessen. Wie im folgenden gezeigt wird, ändert sich das Material durch die in der Zwischenzeit erfolgte Beanspruchung, wodurch die erhebliche Differenz der beiden Resultate ihre Erklärung finden kann.

Allgemein muß zunächst festgestellt werden, daß durch diese Abhängigkeit die Beziehung für den Amplitudenverlauf $A = A_0 e^{-\delta t}$ ihre Gültigkeit verliert und daß überhaupt nicht mehr von *einer bestimmten* Dämpfung gesprochen werden kann. Damit werden aber auch die Formeln für die Bestimmung der Dämpfung aus der Resonanzkurve und aus den ballistischen Ausschlägen streng genommen ungültig. Rechnet man trotzdem noch mit diesen Formeln, so erhält man einen Wert für das Dekrement, den man als *„mittlere Dämpfung"* für eine bestimmte Amplitude (bzw. Höchstamplitude bei der Resonanzkurve) bezeichnen kann. Dieser „mittlere Wert" ist jedoch noch von dem Meßverfahren abhängig.

Kommt es wie im vorliegenden Falle zunächst nur darauf an, das Verhalten der Dämpfung mit Strukturänderungen eines Materials (Ermüdungserscheinungen) in Beziehung zu bringen, so kann man dazu wohl eine durch die Versuchsbedingungen eindeutig definierte „mittlere Dämpfung" benutzen, auch wenn ihre theoretische Definition anfechtbar ist.

Fig. 6 zeigt für Stab I die Abhängigkeit der Dämpfung von der Stabamplitude bzw. von der ihr proportionalen Spannung an der Quarzplatte für die Biegungsgrundschwingung ($\nu = 3160\,\mathrm{sec}^{-1}$). Hierbei wurde die Resonanzkurvenmethode angewendet. Die Größe der Erregung wurde dadurch variiert, daß die Erregerspule in der Richtung der Stabachse verschoben wurde. Kontrollversuche ergaben, daß die Lage der Anregungsspule keinen Einfluß auf die Dämpfung hatte.

Änderung der Dämpfung durch Schwingungsbeanspruchung. Die Figg. 6, 7 und 8 geben einige Messungen an Stab I wieder, die zeigen, wie sich die Abhängigkeit der Dämpfung von der Amplitude im Laufe der Zeit änderte. Bei Fig. 6 und 7 fand die Biegungsgrundschwingung mit der Frequenz $3160\,\mathrm{sec}^{-1}$ Verwendung; bei Fig. 8 die longitudinale Grundschwingung mit der Frequenz $1 \cdot 10^4\,\mathrm{sec}^{-1}$. Bei Fig. 6 erfolgte die Ermittlung der Dämpfung jeweils aus der Breite der zu den einzelnen Punkten aufgenommenen Resonanzkurven. Bei den Kurven der Fig. 7 wurde die Dämpfung aus der Abklingkurve der freien Schwingung mit dem Helmholtzpendel bestimmt; für die Kurve von Fig. 8 benutzte man die zuletzt beschriebene relative Methode. Als Amplitude ist bei der Resonanzmethode die effektive Spannung an der Quarzplatte bei Resonanz angegeben, bei der Ausklingmethode die effektive Spannung der Anfangsamplitude. In allen Fällen außer bei Messung b) (Fig. 7) ist ungleichsinniges Verhalten der Dämpfung mit der Amplitude festzustellen, d. h. die Werte der Dämpfung nehmen mit Vergrößerung der Amplitude ab,

bei Messung b) aber wächst die Dämpfung mit steigender Amplitude. Kurz nach Messung b) war es nicht mehr möglich, den Stab mit der Spule anzuregen. Jedoch konnte dieser Zustand, nachdem der Stab einige Tage nicht beansprucht worden war und nach neuer Magnetisierung wieder be-

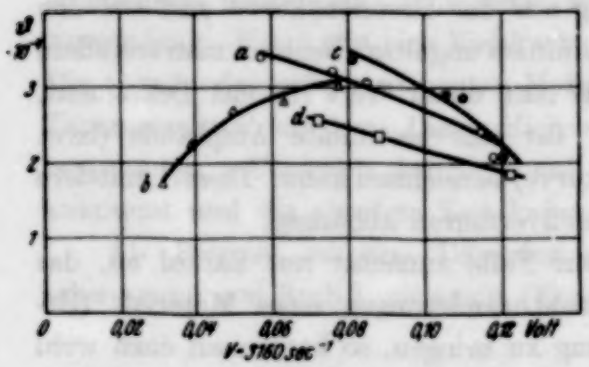


Fig. 7.
Abhängigkeit des Dämpfungsdekrementes von der Amplitude für Stab I. Biegungsgrundschwingung. Frequenz 3160 sec^{-1}. Ballistisches Verfahren.
a) ○ ○ ○ aufgenommen am 28. Januar 1930.
b) △ △ △ „ „ 3. Februar 1930.
c) ● ● ● „ „ 17. „ 1930.
d) □ □ □ „ „ 18. „ 1930.

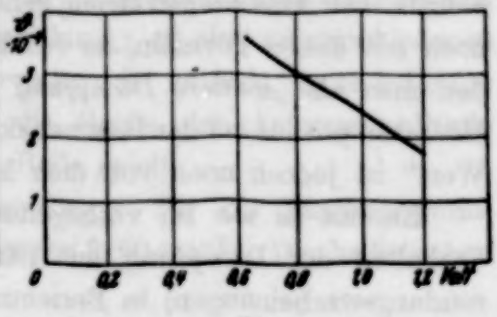


Fig. 8.
Abhängigkeit des Dämpfungsdekrementes von der Amplitude für Stab I. Longitudinale Grundschwingung. Frequenz $1 \cdot 10^4$ sec^{-1}. Relative ballistische Methode. Aufgenommen am 20. Februar 1930.

hoben werden, wie die später ausgeführten Messungen c) und d) der Fig. 7 und die der Fig. 8 zeigen.

Die gleiche Änderung der Dämpfungseigenschaften zeigte in noch stärkerem Maße Stab II (siehe Tabelle).

Stab II.

	Datum	Amplitudenwerte Relativwerte	Dämpfungswerte · 10^{-4}
1.	25. April 1929	0,345	60,1
		0,920	39,5
2.	30. April 1929	0,440	78,2
		0,930	52,2
3.	1. Mai 1929	0,410	89,4
		0,725	101,0
4.	5. Mai 1929	0,348	98,0
		0,618	131,0

Die erregte Schwingung war bei allen vier Messungen die *Biegungs*grundschwingung (3180 sec^{-1}). Die Dämpfungsbestimmung erfolgte nach der Resonanzkurvenmethode; die zugeordneten Amplituden sind Relativwerte bei Resonanz. Während bei Nr. 1 und 2 ungleichsinniges Verhalten

der Dämpfung mit der Amplitude festzustellen ist, zeigen Nr. 3 und 4 das gegenteilige Verhalten. Als nach der vierten Messung der Stab bei anderen Schwingungsversuchen weiter beansprucht wurde, änderte sich sein Zustand derart, daß es nicht mehr möglich war, ihn mit der Spule anzuregen, auch nicht nach neuer Vormagnetisierung. Daß seine Dämpfung sich außerordentlich vergrößert hatte, ergab sich daraus, daß er beim Anschlagen nicht mehr den früheren Ton zeigte, sondern dumpf klang. Durch Glühen und neues Härten konnte zunächst nur eine geringe Besserung erreicht werden, nach etwa einjähriger Lagerung war die Besserung soweit fortgeschritten, daß das Dekrement nur $\vartheta = 20 \cdot 10^{-4}$ betrug, während kurz vor dem Taubwerden $\vartheta = 130 \cdot 10^{-4}$ gemessen wurde.

Fig. 6 zeigt eine Kurve, bei der die einzelnen ϑ-Werte *jeweils aus einer besonderen* Resonanzkurve für die Biegungsschwingung von Stab I (3160 sec^{-1}) nach der Formel

$$\vartheta = \frac{\pi (\nu_1^2 - \nu_2^2)\, \nu_r^2}{2\, \nu_1^2 \cdot \nu_2^2}$$

ermittelt wurden. Die als Abszisse angegebene Amplitude ist diejenige des Resonanzpunktes. Man kann jedoch auch bei *einer einzelnen* Resonanzkurve für verschiedene Amplituden die Dämpfung bestimmen nach der Formel:

$$\vartheta = \frac{\pi (\nu_r^2 - \nu_1^2)}{\nu_r^2} \sqrt{\frac{1}{\frac{e_r^2}{e_1^2} - 1}}.$$

Hierbei sind ν_1 und e_1 dem entsprechenden Punkt der Resonanzkurve zuzuordnen (ϑ zu e_1). Fig. 9 zeigt derartig ausgewertete Kurven $\vartheta = f(e_1)$ für die Punkte 5 und 6 der ursprünglichen Kurve von Fig. 6, die nochmals eingezeichnet ist (1, 2, 3, . . ., 6), jedoch ist als Abszisse der Wert der halben Energie $\left(e = e_r \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ angeschrieben. Alle drei Kurven zeigen ungleichsinniges Verhalten der Dämpfung, d. h. ϑ wird mit größer werdender Amplitude kleiner.

Fig. 10 zeigt eine solche Auswertung für die Biegungsschwingung von Stab II (Frequenz 3180 sec^{-1}), und zwar wurden die beiden Resonanzkurven der Messung 4 vom 5. Mai 1929 der Tabelle ausgewertet. Hier ergibt sich übereinstimmend mit dem Gang zwischen den beiden Werten der Messung 4 der Tabelle gleichsinniges Verhalten von ϑ. Es ist also möglich, das Verhalten der Dämpfung schon aus der Auswertung *einer einzelnen* Resonanzkurve zu erkennen; allerdings kann die Übereinstimmung der Erbegnisse nur als eine qualitative bezeichnet werden.

Weitere Untersuchungen an Stahlstäben. Außer den beiden Stäben I und II wurden später noch 13 weitere Stahlstäbe untersucht, die von der Firma Krupp in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt waren. Es handelte sich um vier Kohlenstoffstähle mit verschiedenem C-Gehalt, zwei Nickelstähle, zwei nichtrostende Stähle, zwei Cr-Ni-W-Stähle, zwei Cu-Stähle und einen Cr-Stahl. Außerdem unterschieden sich die Probestäbe durch ihre verschiedene Vorbehandlung, die sie bei Krupp erhalten hatten. Alle Stäbe hatten etwa die gleichen Abmessungen $25 \cdot 2 \cdot 0{,}5$ cm. Wie bei den Stäben I und II wurde zum Aufhängen in der Mitte ein Draht angelötet. Daneben befand sich die mit Siegellack aufgekittete Quarz-

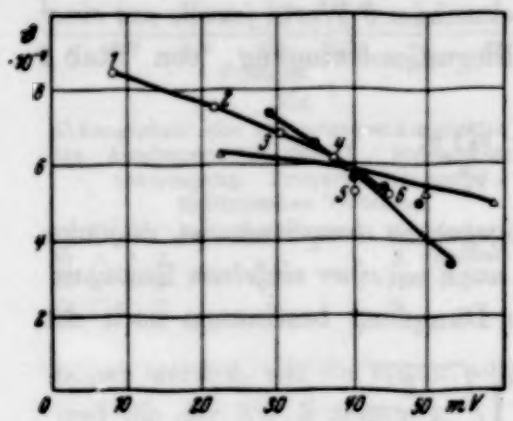


Fig. 9.
Abhängigkeit des Dämpfungsdekrementes von der Amplitude für Stab I. Biegungsgrundschwingung. Frequenz 3160 sec^{-1}.
Bei 1, 2, ... 6 aus mehreren Resonanzkurven.
Bei ● ● ● aus der Resonanzkurve für Punkt 5.
Bei △ △ △ aus der Resonanzkurve für Punkt 6.

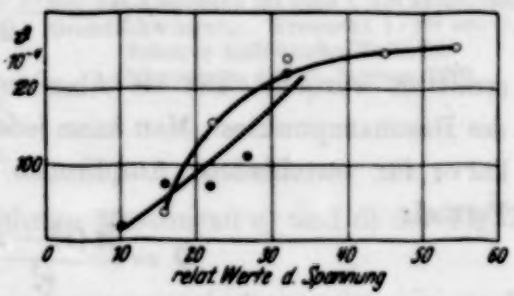


Fig. 10.
Abhängigkeit des Dämpfungsdekrementes von der Amplitude für Stab II. Biegungsgrundschwingung. Frequenz 3180 sec^{-1}.
Bei ● ● ● aus der Resonanzkurve der Messung 4a der Tabelle.
Bei ○ ○ ○ aus der Resonanzkurve der Messung 4b der Tabelle.

platte. Bei diesen Stäben wurde zur Aufnahme der Resonanzkurven die leichter anregbare Torsionsgrundschwingung benutzt. Die Anregung der Torsionsschwingungen erfolgte wieder durch das Wechselfeld einer Spule. Mit einem Magnetometer fand eine Kontrolle des magnetischen Zustandes der Stäbe statt.

Es wurde zunächst versucht, die Stäbe ohne Vorbehandlung anzuregen, d. h. in dem Zustand, in dem sie Krupp geliefert hatte; gelang es, die Stäbe zum Schwingen zu bringen, so erfolgte Aufnahme einer Resonanzkurve. Andernfalls wurden die Stäbe in einem Felde von ungefähr 60 Gauß zuvor magnetisiert. Weitere Aufnahmen von Resonanzkurven erfolgten nach

15 Minuten Ermüdung mit der Biegungsgrundschwingung, wobei die Amplitude durch ein Mikroskop mit Okularmikrometer gemessen wurde, und nach einer Erholung von 1 bis 2 Tagen.

Die gemessene Schwingung. Für die zur Messung der Dämpfungs-Amplitudenabhängigkeit benutzte *Torsions*grundschwingung, bei der sich in der Mitte des Stabes ein Knoten befindet, berechnet sich die Frequenz nach der Formel von Schulze[1])

$$\nu = \frac{2n-1}{4l}\sqrt{\frac{E}{2d(1+\mu)}}\cdot 2v\cdot\sqrt{\frac{1-0{,}68\,v}{1+v^2}}$$

zu etwa 3000 $\sec^{-1}$. Hierin bedeuten: n die Zahl der Knoten, l die Länge des Stabes, E den Elastizitätsmodul, v das Verhältnis von Dicke zu Breite, d die Dichte und μ die Poissonsche Zahl.

Berechnet man nach der Formel von Berger[2])

$$\nu = \frac{\pi\cdot b}{l^2}\sqrt{\frac{E}{3d}}$$

die Frequenz der *Biegungs*grundschwingung parallel zur Breite b_s, so erhält man bei den vorliegenden Stababmessungen einen Wert, der nahe bei dem der Torsionsschwingung liegt. Zum Vergleich wurden auch Messungen bei Biegungsschwingungen durchgeführt, die ähnliche Abhängigkeit der Dämpfung von der Amplitude ergaben.

Das Verhalten der Stäbe. Die systematische Untersuchung der 13 Stäbe ergab: Ohne Vorbehandlung waren nur fünf Stäbe merklich anregbar, nämlich ein Ni-Stahl, die zwei Cr-Ni-W-Stähle, ein Cu-Stahl und der Cr-Stahl. Nach der Magnetisierung konnten noch vier weitere Stäbe zum Schwingen gebracht werden. Auch nach der Ermüdung war eine Erregung der Stäbe im allgemeinen noch möglich, bei manchen bedurfte es allerdings einer Erholung von ein paar Tagen: jedoch war die erreichbare Maximalamplitude immer kleiner als vor der Ermüdung. Bei einem geglühten C-Stahl und einem geglühten Cu-Stahl zeigte sich keine Erholung.

Ein weicher geglühter C-Stahl mit 0,05% C und ein harter C-Stahl mit 0,7% C waren nur so schwach anregbar, daß eine Messung nicht stattfinden konnte. Die beiden nichtrostenden Stähle ließen sich auf magnetischem Wege überhaupt nicht zum Schwingen bringen, was auf das Fehlen ihrer Magnetisierbarkeit zurückzuführen ist.

Im allgemeinen geht aus den Untersuchungen hervor, daß es nicht möglich ist, für die Abhängigkeit der Dämpfung von der Amplitude eine

[1]) F. A. Schulze, Ann. d. Phys. **13**, 583, 1904.

[2]) R. Berger. Die Schalltechnik. Braunschweig, Sammlung Vieweg, 1926.

allgemein gültige Regel aufzustellen. Man kann nur erkennen, daß Stahl sehr oft in einer dauernden Umwandlung begriffen ist, und daß diese Umwandlung schon von Kräften beeinflußt wird, die noch weit unter einer Beanspruchung liegen, die das Material beim praktischen Gebrauch aushalten muß.

III. Strukturuntersuchung durch Röntgenanalyse.

Die Zunahme des Dämpfungsdekrements beim schwingenden Stab kann ein Maß für die Ermüdung des Materials bilden. Außerdem kann bereits eine Änderung der Abhängigkeit der Dämpfung von der Amplitude ein Anzeichen für Änderung der Metallstruktur sein. Oben ist gezeigt worden, wie bei längerer Schwingungsbeanspruchung des Stabes die Amplitudenabhängigkeit der Dämpfung sich umkehrt. Nunmehr wurde versucht, die diesem Verhalten sicherlich zugrunde liegenden inneren Veränderungen mittels Röntgenanalyse nachzuweisen. Mit Rücksicht auf die beschränkten experimentellen Hilfsmittel mußte man sich mit einigen orientierenden Versuchen begnügen, die immerhin eine Strukturänderung im obigen Sinne beobachten ließen.

Da die Stäbe für weitere Dämpfungsmessungen unversehrt bleiben mußten, war es nicht zulässig, aus dem Stab die für ein gewöhnliches Debye-Scherrer-Diagramm erforderlichen Proben herauszusägen. Es wurde daher der *ganze* Probestab in einer Aufnahmekammer so justiert, daß ein ausgeblendeter Röntgenstrahl Kristallbilder lieferte. Wurde der Stab längere Zeit (z. B. 20 Stunden) zu stärkeren Biegungsschwingungen angeregt, so ließ sich hernach bei den Röntgenaufnahmen das Auftreten neuer Interferenzbilder feststellen. Die Versuche werden an neuen Probekörpern fortgesetzt, die sowohl für mechanische Dämpfungsmessungen als auch für Debye-Scherrer-Aufnahmen sich eignen.

Zusammenfassung. Es wird eine Methode beschrieben, die es unter Benutzung von piezoelektrischen Quarzplatten erlaubt, Schwingungen eines Stahlstabes nachzuweisen, ihre Art festzustellen und die absolute Größe der longitudinalen Schwingungsamplitude zu bestimmen.

Nach dieser Methode werden Dämpfungsmessungen ausgeführt und die Abhängigkeit der Dämpfung von der Amplitude untersucht. Die Experimente zeigen, daß das Verhalten der Dämpfung bei verschiedener Amplitude von der Kristallstruktur des Stabes abhängt. Änderungen im Verhalten der Dämpfung werden auf Strukturänderungen zurückgeführt, die sich durch Aufnahmen von Röntgendiagrammen nachweisen lassen.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Wachsmuth danke ich herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit, für die dauernde Förderung und das Interesse, das er stets gezeigt hat. Nicht weniger herzlich danke ich Herrn Privatdozent Dr. E. Mauz für viele Ratschläge und stete Hilfsbereitschaft. Die Heinrich Hertz-Gesellschaft gewährte mir für die weitere Durchführung der Arbeit ein Stipendium. Herr Geheimrat Prof. Dr. A. Bethe stellte mir in liebenswürdiger Weise ein Helmholtzpendel der Notgemeinschaft für einige Zeit zur Verfügung. Die Beschaffung eines Präzisionsglimmerkondensators erfolgte durch Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft, die Beschaffung der Quarzplatten aus dem Forschungsfonds des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.

Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. II.

Von **W. Wessel** in Coimbra.

(Eingegangen am 30. Juli 1931.)

Inhalt: § 1. Einleitung und Übersicht. § 2. Zur Invarianz der Vertauschungsrelationen des Vierervektorpotentials. § 3. Aufstellung der Wechselwirkungsgleichungen. § 4. Anwendung auf das freie Elektron. § 5. Umformung des Wechselwirkungsterms. § 6. Elimination der Selbstenergie im Problem des freien Elektrons. § 7. Zur Lösbarkeit der zweiten Näherung.

§ 1. Einleitung und Übersicht. Die gegen Lorentztransformationen invariante Lichtquantentheorie der Wechselwirkung von Strahlung und Ladungen hat, obwohl die Grundsätze der Quantenmechanik ihre Formulierung ziemlich zwangsläufig zu machen schienen, auf unerwartete Schwierigkeiten geführt. In der Heisenberg-Paulischen Theorie treten mehrere unendliche Glieder in der Energie auf: die Nullpunktsenergie der Strahlung, die elektrostatische Eigenenergie der Elektronen und ein damit zusammenhängender Wechselwirkungsterm[1]). Die erstgenannte ist vergleichsweise bedeutungslos, weil sie von den Energiewerten der Teilsysteme nicht abhängt und bloß die Rolle einer universellen Konstanten spielt; ähnliches gilt von der zweiten, die nur einen von der Konfiguration unabhängigen Zusatzterm in der Hamiltonschen Funktion bildet. Der dritte Term hängt dagegen von den Energiewerten des mechanischen Systems ab, und zwar derart, daß auch die Differenz der Gesamtenergie bei verschiedenen Werten der mechanischen Energie im allgemeinen nicht endlich ist[2]).

Wir haben in der vorangehenden Arbeit[3]), ohne, soviel uns bewußt ist, von den physikalischen Voraussetzungen, die auch der Heisenberg-Paulischen Theorie zugrunde liegen, abzuweichen, eine formal etwas andersartige Fassung im engeren Anschluß an Dirac entwickelt. Man kann bei dieser Methode, wie schon bekannt war, eine Hamiltonsche Funktion angeben, bei der keine Nullpunktsenergie auftritt. Die Methode scheint aber auch gegenüber den anderen angedeuteten Schwierigkeiten Auswege zu bieten. Eigentümlich sind ihr Eigenwerte des Feldes in Höhe von ganzen Vielfachen von $2h\nu$. Damit hängt es zusammen, daß man

[1]) J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930.
[2]) Ebenda; dieselbe Erscheinung bei I. Waller, ZS. f. Phys. **62**, 673, 1930.
[3]) W. Wessel, ZS. f. Phys. **67**, 54, 1931. Im folgenden als I zitiert.

eine *Wechselwirkungsenergie* in so einfacher Weise einführen kann, wie es geschehen ist, nämlich ohne die Beziehung $\operatorname{div} \mathfrak{E} = -e\,\psi^* \psi$ heranzuziehen. Auf diese Weise entfällt auch die elektrostatische Selbstenergie des Elektrons in der Hamiltonschen Funktion. Wie wir schon gezeigt haben, finden gleichwohl Quantensprünge immer nur im Betrage *einfacher* Quanten statt.

In der ersten Mitteilung wurden wir außerdem durch eine etwas schematische Quantelung auf Eigenfunktionen geführt, die das Vorhandensein von longitudinal schwingenden Quanten des Vektorpotentials in einer Feldkomponente beschreiben; sie wurden dort weggelassen, und es bildete den Anlaß für diese Fortsetzung, zu untersuchen, ob ihnen eine physikalische Bedeutung zukommt. Das ist *nicht* der Fall; die Quantelung der betreffenden Komponente ist nämlich gar nicht invariant (§ 2). Dennoch haben wir unter Beibehaltung der betreffenden Vertauschungsrelation die Theorie einmal ganz durchgeführt, weil uns eine bestimmte Vermutung leitete: die longitudinale Komponente liefert nämlich zur reinen Feldenergie keinen Beitrag, wohl aber, in höherer Näherung, zur Wechselwirkungsenergie. Dieser Anteil tritt neben dem oben an dritter Stelle genannten auf, und es schien nicht ausgeschlossen, daß er die fehlende Kompensation dieses Terms darstellte.

Wir haben, um das zu untersuchen, in § 4 die Energie des freien Elektrons bis zu dieser Näherung berechnet, in der nach Waller auch in diesem einfachst möglichen Falle die Divergenzschwierigkeit auftritt. Diese Rechnung ergibt *keine* Kompensation; der neue Term ist zwar auch unendlich, aber *un*abhängig von der Elektronenenergie. Diese Unabhängigkeit gibt auf der anderen Seite einen bedeutsamen Hinweis. Es wäre schon viel gewonnen, wenn auch der Beitrag der *transversalen* Terme von der Systemenergie unabhängig wäre, denn dann wären wenigstens alle Energie*differenzen* endlich. Der longitudinale Term liefert nun, bei der natürlichen Analogie im Verhalten der drei Komponenten, ein Vorbild, von dem man sich zu einer *Umgestaltung* der Theorie leiten lassen kann. Eine bestimmte Abänderung des Ausdrucks für die Wechselwirkungsenergie, zu der man dadurch geführt wird, hat nun nicht bloß die beabsichtigte Veränderung im Verhalten der Selbstenergie unter Erhaltung der relativistischen Invarianz zur Folge, sondern sie stellt diese Invarianz, wo sie fehlte, überraschenderweise *her*, indem sie die longitudinale Komponente (durch Matrizenmultiplikation) zum Fortfallen bringt.

Wir haben dieses Resultat, zu dem man ziemlich zwangsläufig geführt wird, noch durch zwei Hypothesen erweitert, die wir vorläufig mehr als

heuristisch betrachtet wissen möchten. Die Veränderung des Wechselwirkungsterms bewirkt nämlich erstens die Erhaltung bestimmter Energiekomponenten unter einer Lorentztransformation *unabhängig* voneinander, und sie läßt zweitens noch eine *Invariante* unbestimmt. Die Unabhängigkeit kann man dazu benutzen, um durch Hinzufügung von Phasenfaktoren die bisher nur universell gemachte Selbstenergie durch Kompensation der von den beiden unabhängigen Komponenten herrührenden Anteile zum *Verschwinden* zu bringen. Ferner kann man die Invariante so bestimmen, daß auch die zweite Näherung (und wahrscheinlich auch die höheren) im Problem des freien Elektrons konvergiert.

Alle diese Veränderungen sind allgemeiner und einfacher Natur und nicht bloß auf das Problem des freien Elektrons zugeschnitten. Da die unendliche Selbstenergie der Punktladung in der klassischen Theorie in der unmittelbaren Umgebung der Ladung sitzt und nicht von äußeren Kräften herrührt, möchten wir erwarten, daß mit der kräftefreien Bewegung auch die Bewegung in Kraftfeldern zugänglich wird. Wir möchten aber nochmals betonen, daß die beiden letztgenannten Annahmen heuristischer Natur, auf weiteren Erfahrungen nicht begründet und vielleicht mit feineren experimentellen Tatsachen im Widerspruch sind. Es scheint uns aber ein beträchtliches Interesse daran zu bestehen, einmal eine Theorie zu entwickeln, die wenigstens den beiden Haupterfordernissen der relativistischen Invarianz und des Endlichbleibens der Energie Genüge tut. Sollten sich anderweitige Widersprüche mit der Erfahrung herausstellen, so werden sich aus der Erfahrung vielleicht auch Hinweise für eine weitere Umgestaltung gewinnen lassen.

§ 2. Zur Invarianz der Vertauschungsrelationen des Viererpotentials. Wir haben in der vorangehenden Arbeit zur Darstellung der nichtvertauschbaren Amplituden der Feldstärke und des Viererpotentials Differentialoperatoren verwendet. Diese Darstellungsform führte durch ihre geometrische Bedeutung zu einer störenden Nebenbedingung [I (24)], und wir waren genötigt, ihr diese geometrische Bedeutung ausdrücklich abzuerkennen, am einfachsten und im Einklang mit den bestehenden Theorien durch Zurückgehen auf Vertauschungsrelationen (V.-R.). Die zu bildenden V.-R. sind aber nicht alle invariant gegen Lorentztransformationen. So ergibt sich z. B. nach I (16) für das Viererpotential (an demselben Punkte, für gleiche Frequenz und Richtung)

$$A_i A_k^* - A_k^* A_i = -2\gamma\delta_{ik}, \qquad i,k = 1,2,3,4. \tag{1}$$

[Die Bedeutung von γ siehe I (26) und (1). Mit den A_k, als Vektor: $\mathfrak{A}$, sind im folgenden immer die Größen I (16), nicht die früheren A_k gemeint.] Dieses System ist invariant nur, solange man die Nebenbedingung

$$\text{Div } A = 0$$

nicht einführt; mit dieser, d. h.

$$i\mathfrak{A} + k_4 A_4 = 0, \qquad i\mathfrak{A}^* + k_4 A_4^* = 0, \tag{2}$$

haben wir wegen $k_i k_l = 0$:

$$A_4 A_4^* - A_4^* A_4 = +2\gamma$$

nebst weiteren Relationen zwischen den A_i, A_4^*, $i = 1, 2, 3$, und damit ist das System *nicht* mehr invariant. Entsprechendes gilt für die Relationen zwischen den $\mathfrak{H}$ und A^*, die

$$\mathfrak{H}_i A_l^* - A_l^* \mathfrak{H}_i = 0, \qquad \mathfrak{H}_1 A_2^* - A_2^* \mathfrak{H}_1 = 2\gamma k_3$$

usw. lauten. Erst die V.-R. für die *Feldstärken*, nämlich

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{H}_i \mathfrak{H}_k^* - \mathfrak{H}_k^* \mathfrak{H}_i = \mathfrak{E}_i \mathfrak{E}_k^* - \mathfrak{E}_k^* \mathfrak{E}_i = 2\gamma (k_i k_k - k^2 \delta_{ik}), \\ &\mathfrak{H}_i \mathfrak{E}_i^* - \mathfrak{E}_i^* \mathfrak{H}_i = 0, \qquad \mathfrak{H}_1 \mathfrak{E}_2^* - \mathfrak{E}_2^* \mathfrak{H}_1 = 2\gamma k k_3 \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

gelten in *allen* berechtigten Systemen, wenn sie in *einem* gelten. Diese Relationen bedeuten aber nichts Neues, sondern sind nur eine spezielle Form der früher von Pauli und Jordan für das ladungsfreie Feld aufgestellten[1]). Um zu den Pauli-Jordanschen Relationen zu gelangen, muß man $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ an zwei verschiedenen Weltpunkten betrachten und rechterhand über den Frequenzenraum integrieren. Wir brauchen wohl nicht näher darauf einzugehen. Ein erweiterter Gebrauch liegt allerdings bei uns insofern vor, als wir aus Gründen der Nullpunktsenergie mit *komplexen* $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ rechnen. Daraus folgen auch etwas abweichende Funktionaleigenschaften der Δ-Funktion.

Man kommt bezüglich der $\mathfrak{A}$ weiter, wenn man die $\mathfrak{A}_s$ auf ein zum s-ten Strahlenbündel orientiertes Achsenkreuz bezieht. Es seien $\mathfrak{s}_s$ ein diesem Bündel paralleler, $\mathfrak{m}_s$ und $\mathfrak{n}_s$ hierzu und zueinander orthogonale Einheitsvektoren. Hiermit setzen wir

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A}_s &= (\mathfrak{m}_s \xi_s + \mathfrak{n}_s \eta_s + \mathfrak{s}_s \zeta_s)\, e^{-i k_l^s x_l}, \\ \mathfrak{A}_s^* &= (\mathfrak{m}_s \xi_s^* + \mathfrak{n}_s \eta_s^* + \mathfrak{s}_s \zeta_s^*)\, e^{+i k_l^s x_l}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Dann gelten für die ξ_s, η_s die V.-R. (1) ohne weiteres. Wir können diese Komponenten, da die $\mathfrak{m}_s$, $\mathfrak{n}_s$ mit den Feldstärken komplanar sind, durch $\mathfrak{H}_s$

[1]) P. Jordan u. W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928.

oder $\mathfrak{E}_\varrho$ ausdrücken und dann die V.-R. (3) anwenden, die auf (1) zurückführen, und zwar in *allen* berechtigten Systemen. Die entsprechende Relation

$$\zeta_\varrho \zeta_\sigma^* - \zeta_\sigma^* \zeta_\varrho = -2\gamma_\varrho \tag{5}$$

ist dagegen *nicht* invariant. Wir wollen das ausführlicher zeigen, weil die Formeln später gebraucht werden. Es sei ein neues Bezugssystem gegeben, das gegen das alte die Geschwindigkeit v in Richtung $\mathfrak{t}$ habe. Wir legen eine Ebene durch $\mathfrak{t}$ und $\mathfrak{s}$ und nehmen zunächst an, daß $\mathfrak{m}$ darin liege, also $\mathfrak{n}$ senkrecht dazu. Der Winkel $\mathfrak{t}, \mathfrak{s}$ sei ϑ. Dann bringen wir zuerst $\mathfrak{s}$ durch Drehung um $\mathfrak{n}$ unter Erhaltung der gegenseitigen Lage von $\mathfrak{s}, \mathfrak{m}, \mathfrak{n}$ in die Richtung von $\mathfrak{t}$; die Komponenten von $\mathfrak{A}$ nach den neuen Achsen seien ξ_1, η_1, ζ_1. Es folgt

$$\xi_1 = \xi \cos\vartheta + \zeta \sin\vartheta, \quad \eta_1 = \eta, \quad \zeta_1 = -\xi \sin\vartheta + \zeta \cos\vartheta.$$

Darauf machen wir unter Zuhilfenahme von (2), d. i. $iA_4 = -\zeta, iA_4^* = -\zeta^*$, eine Lorentztransformation

$$\xi_1' = \xi_1, \quad \eta_1' = \eta_1, \quad \zeta_1' = \frac{\zeta_1 - \beta\zeta}{\varkappa}, \quad \left(\beta = \frac{v}{c}, \quad \varkappa = \sqrt{1-\beta^2}\right),$$

und schließlich bringen wir $\mathfrak{s}$ durch Drehung um ϑ' in die neue Strahlrichtung $\mathfrak{s}'$:

$$\xi' = \xi_1' \cos\vartheta' - \zeta_1' \sin\vartheta', \quad \eta' = \eta_1, \quad \zeta' = \xi_1' \sin\vartheta' + \zeta_1' \cos\vartheta'.$$

Bekanntlich ist

$$\cos\vartheta' = \frac{\cos\vartheta - \beta}{1 - \beta\cos\vartheta}, \quad \sin\vartheta' = \frac{\varkappa \sin\vartheta}{1 - \beta\cos\vartheta}. \tag{6}$$

Hiermit ergibt sich schließlich

$$\xi' = \xi, \quad \eta' = \eta, \quad \zeta' = \frac{\zeta}{\varkappa} - \beta\frac{\zeta\cos\vartheta - \xi\sin\vartheta}{\varkappa} \tag{7}$$

und Entsprechendes für die ξ^*, η^*, ζ^*. Die Erhaltung von ξ und η ist für das Spätere wesentlich. Sie ist zunächst an die Lage von $\mathfrak{m}, \mathfrak{n}$ parallel und senkrecht zur Ebene $\mathfrak{s}, \mathfrak{t}$ gebunden. Bei beliebiger Lage von $\mathfrak{m}, \mathfrak{n}$ steht nicht von selber fest, welche Vektoren im neuen System als $\mathfrak{m}', \mathfrak{n}'$ gelten sollen. Keinesfalls sind es die Richtungen, in die $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{n}$ durch die Transformation übergehen, denn die sind gar nicht orthogonal. Da $\mathfrak{s}$ als Drehachse ausgezeichnet ist, ist es naturgemäß, die Erhaltung des Winkels zu verlangen, den $\mathfrak{m}$ bzw. $\mathfrak{m}'$ mit der Ebene $\mathfrak{s}, \mathfrak{t}$ bilden. In diesem Falle gilt auch die Erhaltung von ξ, η einzeln. Damit ist die Erhaltung von

$$\xi_\varrho \xi_\sigma^* - \xi_\sigma^* \xi_\varrho = \eta_\varrho \eta_\sigma^* - \eta_\sigma^* \eta_\varrho = -2\gamma_\varrho \tag{8}$$

augenscheinlich; die dritte Komponente transformiert sich aber

$$\zeta'_s \zeta''^*_s - \zeta''^*_s \zeta'_s = -2\gamma'_s \frac{1-\beta\cos\vartheta'_s}{1+\beta\cos\vartheta'_s}.$$

Wir behalten dennoch die Relation (5) zunächst bei, weil man gerade dadurch auf die zur Elimination der Selbstenergie erforderliche Umgestaltung der Wechselwirkungsenergie geführt wird.

§ 3. Aufstellung der Wechselwirkungsgleichungen. Wenn wir zur Operatorenrechnung der früheren Mitteilung zurückkehren, haben wir ξ_s durch $-\gamma_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} + \xi_s$ und ξ^*_s durch $\gamma_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} + \xi_s$ zu ersetzen; entsprechend $\eta_s, \zeta_s, \eta^*_s, \zeta^*_s$. Führen wir in I (33) ebenfalls die ξ_s, η_s, ζ_s ein, so wird die Gleichung einfach

$$\mathfrak{H}\mathfrak{H}^* \varphi = -\gamma^2 k^2 \left\{\frac{\partial^2}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\eta^2} - \frac{1}{\gamma^2}(\xi^2+\eta^2) + \frac{2}{\gamma}\right\} \varphi = \mathfrak{E}\mathfrak{E}^* \varphi. \quad (9)$$

Dies als Energieoperator gibt die Eigenfunktionen

$$\varphi_n = e^{-\frac{\xi^2+\eta^2}{2\gamma}} H_{n_1}\left(\frac{\xi}{\sqrt{\gamma}}\right) H_{n_2}\left(\frac{\eta}{\sqrt{\gamma}}\right), \quad (10)$$

$$n = n_1 + n_2$$

und die Energiewerte $2nh\nu$. Die Komponente ζ ist ganz herausgefallen, wir können also die Lösung mit einer willkürlichen Funktion von ζ multiplizieren. Es ist praktisch, diese Funktion nach Hermiteschen Orthogonalfunktionen zu entwickeln und die Lösung aus Termen der Form

$$\varphi_{n_s} = e^{-\frac{\xi_s^2+\eta_s^2+\zeta_s^2}{2\gamma_s}} H_{n_s 1}\left(\frac{\xi_s}{\sqrt{\gamma_s}}\right) H_{n_s 2}\left(\frac{\eta_s}{\sqrt{\gamma_s}}\right) H_{n_s 3}\left(\frac{\zeta_s}{\sqrt{\gamma_s}}\right) \quad (11)$$

zusammenzusetzen. In die Energie geht natürlich in dieser Näherung n_3 *nicht* ein; es werden aber unter dem Einfluß der Störungsfunktion Sprünge in n_3 auftreten. Zur Abkürzung des weiteren bedienen wir uns der folgenden Schreibweise: Eine Lösung der Diracschen Gleichung wird bekanntlich durch ein System von vier Funktionen (Komponenten) gebildet. Solcher Systeme gibt es vier, von denen zwei zu positiver, zwei zu negativer Energie gehören, im ganzen also 16 Funktionen. Wir schreiben diese Funktionen als Matrix $\psi_{\varrho\sigma}$ dergestalt, daß der erste Index die Komponente, der

zweite die Energie andeutet. Für $\sigma = 1, 2$ sei die Energie positiv, für $\sigma = 3, 4$ negativ. Dann läßt sich unter Zuhilfenahme der Diracschen Matrix

$$\varrho_3 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

als Vorzeichenfunktion die Diracsche Gleichung einfach *so* schreiben:

$$\frac{E}{c}\psi_E \varrho_3 + \frac{e}{c} V \psi_E + \left(\alpha, \mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)\psi_E + mc\,\varrho_3\,\psi_E = 0, \tag{12}$$

($E = |E|$, $V = -iA_4$, $\alpha = \varrho_1\sigma$. Das Wesentliche ist die Faktorenfolge im ersten Gliede.) Wir denken uns die Normierung so getroffen, daß

$$\sum_\sigma \int \psi^*_{\sigma\varrho}\,\psi_{\sigma\tau}\,d\tau = \delta_{\varrho\tau} \tag{13}$$

ist. Setzen wir im ersten Faktor die transponierte Matrix (ψ), so ist das auch

$$\sum_\sigma \int \tilde{\psi}^*_{\varrho\sigma}\,\psi_{\sigma\tau}\,d\tau = \delta_{\varrho\tau},$$

und mit einem Symbol von Jordan[1]) können wir dafür kurz

$$\int \psi^\dagger\,\psi\,d\tau = 1 \tag{14}$$

setzen; außerdem nehmen wir

$$\int \psi^\dagger_E\,\psi_{E'}\,d\tau = \delta_{EE'} \tag{15}$$

an. Wir ersetzen nun wie früher [I (47)] in der zeitabhängigen Diracschen Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p} &\to \mathfrak{p} + \frac{1}{c}\sum_s \mathfrak{I}_s, & p_4 &\to p_4 + \frac{1}{c}\sum_s I^s_4, \\ \mathfrak{A} &\to \mathfrak{A} + \frac{e}{c}\sum_s \mathfrak{T}_s, & A_4 &\to A_4 + \frac{e}{c}\sum_s T^s_4. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{T}_s = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{A}_s + \mathfrak{A}^*_s), \quad \mathfrak{A}_s &= \left\{m_s\left(-\gamma_s\frac{\partial}{\partial\xi_s} + \xi_s\right) + \cdots + \cdots\right\} e^{-i\,k^s_l x_l}, \\ \mathfrak{A}^*_s &= \left\{m_s\left(+\gamma_s\frac{\partial}{\partial\xi_s} + \xi_s\right) + \cdots + \cdots\right\} e^{+i\,k^s_l x_l}. \end{aligned}\right\} \tag{16'}$$

$$\left.\begin{aligned} T^s_4 = \tfrac{1}{2}(A^s_4 + A^{*s}_4), \quad \mathfrak{k}_s\,\mathfrak{A}_s + k^s_4\,A^s_4 &= 0, \\ \mathfrak{k}_s\,\mathfrak{A}^*_s + k^s_4\,A^{*s}_4 &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{16''}$$

und

$$\psi_E \to \sum_{n_{r\lambda}} \sum_E \psi_E \prod_r \varphi(n_{r1}, n_{r2}, n_{r3}, \xi_r, \eta_r, \zeta_r)\,\Phi(n_{r1}, n_{r2}, \ldots n_{r\lambda}\ldots, E). \tag{17}$$

---

[1]) M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik. Berlin 1930. S. 31.

Dabei ist mit $\varphi(n_{r1}, n_{r2}, n_{r3}, \xi_r, \eta_r, \zeta_r)$ die normierte Funktion (11) gemeint und die Summation nach $n_{r\lambda}$ läuft über alle Frequenzbereiche r und die zugehörigen Polarisationsrichtungen $\lambda = 1, 2, 3$ (entsprechend $\mathfrak{m}_s, \mathfrak{n}_s, \mathfrak{s}_s$). Φ ist Funktion *eines* Index:

$$|\Phi|^2 = \Phi_1^* \Phi_1 + \Phi_2^* \Phi_2 + \Phi_3^* \Phi_3 + \Phi_4^* \Phi_4. \tag{18}$$

Mit dem Ansatz (17) folgt nach bekannten Prinzipien mit Benutzung der Relationen

$$\left.\begin{aligned} \left(-\gamma \frac{\partial}{\partial \xi} + \xi\right) \varphi_n &= \sqrt{2\gamma}\sqrt{n+1}\, \varphi_{n+1}, \\ \left(+\gamma \frac{\partial}{\partial \xi} + \xi\right) \varphi_n &= \sqrt{2\gamma}\sqrt{n}\, \varphi_n \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

folgende Gleichung für die Φ:

$$\begin{aligned} &-\frac{h}{2\pi i} \dot{\Phi}(N_{11} N_{12} \ldots N_{r\lambda} \ldots, E') - \varrho_3 E' \Phi(N_{11} \ldots, E') \\ &+ 2 \sum_s h \nu_s (N_{s1} + N_{s2}) \{\Phi(N_{11} \ldots, E') + \sum_E \int \psi_{E'}^{\dagger} (\alpha \mathfrak{s}_s)\, \psi_E\, d\tau \cdot \Phi(N_{11} \ldots, E)\} \\ &+ e \sum_{s\lambda} \sum_E \left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2} \{\int \psi_{E'}^{\dagger} (\delta_{3\lambda} + \alpha \mu_{s\lambda})\, \psi_E N_{s\lambda}^{1/2} e^{-i k_l^s x_l} d\tau \cdot \Phi(N_{11} \ldots N_{s\lambda} - 1 \ldots, E) \\ &+ \int \psi_{E'}^{\dagger} (\delta_{3\lambda} + \alpha \mu_{s\lambda}) \psi_E (N_{s\lambda} + 1)^{1/2} e^{+i k_l^s x_l} d\tau \cdot \Phi(N_{11} \ldots N_{s\lambda} + 1 \ldots, E)\} = 0. \end{aligned} \tag{20}$$

Dabei sind für $\alpha \mu_{s\lambda}$ die skalaren Produkte $\alpha \mu_{s1} = \alpha \mathfrak{m}_s$, $\alpha \mu_{s2} = \alpha \mathfrak{n}_s$, $\alpha \mu_{s3} = \alpha \mathfrak{s}_s$ zu lesen[1]). Für die Energieberechnung setzen wir nunmehr

$$\Phi(N_{11} N_{12} \ldots N_{r\lambda} \ldots, E) = a(N_{11} N_{12} \ldots N_{r\lambda} \ldots, E)\, e^{\frac{2\pi i}{h} \left(\sum_{r\lambda} N_{r\lambda} h \nu_r - W\right) t} \tag{21}$$

und finden, indem wir in den Störungsgliedern überall

$$k_l^s x_l = \mathfrak{k}^s \mathfrak{r} - 2\pi \nu_s t$$

lesen:

$$\begin{aligned} &\{\sum_s (N_{s1} + N_{s2} - N_{s3}) h \nu_s + W - \varrho_3 E'\}\, a(N_{11} N_{12} \ldots N_{s\lambda} \ldots, E') \\ &+ 2 \sum_{sE} h \nu_s (N_{s1} + N_{s2}) \int \psi_{E'}^{\dagger} (\alpha \mathfrak{s}_s)\, \psi_E\, d\tau \cdot a(N_{11} \ldots E) \\ &+ e \sum_{s\lambda} \sum_E \left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2} \{N_{s\lambda}^{1/2} \int \psi_{E'}^{\dagger} (\delta_{3\lambda} + \alpha \mu_{s\lambda})\, \psi_E e^{-i \mathfrak{k}_s \mathfrak{r}} d\tau \cdot a(\ldots N_{s\lambda} - 1 \ldots, E) \\ &+ (N_{s\lambda} + 1)^{1/2} \int \psi_{E'}^{\dagger} (\delta_{3\lambda} + \alpha \mu_{s\lambda})\, \psi_E e^{+i \mathfrak{k}_s \mathfrak{r}} d\tau \cdot a(\ldots N_{s\lambda} + 1 \ldots, E)\} = 0. \end{aligned} \tag{22}$$

---

[1]) In der ersten Arbeit ist hier ein *Rechenfehler* gemacht: der *Feldimpuls* (das zweite Glied der ersten Klammer) verschwindet im allgemeinen *nicht*, seine Weglassung in Formel I (5) und der darauf bezügliche Passus in der Einleitung sind unrichtig.

§ 4. Anwendung auf das freie Elektron. Die Elektroneneigenfunktionen lassen sich auf einfache Art durch die Diracschen Matrizen darstellen. Setzen wir

$$\psi_E = u_{\mathfrak{p}} e^{\frac{2\pi i}{h}\mathfrak{p}\mathfrak{r}}, \tag{23}$$

so ist

$$\left.\begin{aligned} u_{\mathfrak{p}} &= \frac{\Gamma}{i}\varrho_2\left\{\alpha\,\mathfrak{p} + \varrho_3\left(\frac{E_{\mathfrak{p}}}{c} + mc\right)\right\} = u_{\mathfrak{p}}^{+}, \\ E_{\mathfrak{p}} &= c\sqrt{m^2c^2 + \mathfrak{p}^2}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Man findet diesen Ausdruck durch Zusammenfassung des z. B. bei Waller[1]) gegebenen Schemas. In der Tat wird die Diracsche Gleichung

$$H_{\mathfrak{p}} u_{\mathfrak{p}} = -\{c(\alpha\,\mathfrak{p}) + mc^2\varrho_3\}\, u_{\mathfrak{p}} = E_{\mathfrak{p}} u_{\mathfrak{p}} \varrho_3 \tag{25}$$

hierdurch identisch in $\mathfrak{p}$ erfüllt. Zur Normierung können wir hier (Waller, l. c.)

$$u_{\mathfrak{p}}^{+} u_{\mathfrak{p}} = u_{\mathfrak{p}}^{2} = 1 \tag{26}$$

vorschreiben; daraus folgt

$$\Gamma = \frac{c}{\sqrt{2E_{\mathfrak{p}}(E_{\mathfrak{p}} + mc^2)}}. \tag{27}$$

Statt (17) machen wir hier, da es sich um eine kontinuierliche Funktionenfolge handelt, den Ansatz

$$\psi = \frac{1}{h^3}\sum_{n_r\lambda}\int \psi_E \prod_r \varphi(\ldots)\,\Phi(\ldots, \mathfrak{p})\,dp_1\,dp_2\,dp_3; \tag{28}$$

durch Multiplikation mit ψ_E^{+} und Integration über den Lagenraum folgt dann ganz wie früher, jedoch unter Auswertung der Schlußintegrale nach dem Fourierschen Theorem:

$$\begin{aligned} &\{(W - \varrho_3 E_{\mathfrak{p}}) + \sum_s (N_{s1} + N_{s2} - N_{s3})\, h\nu_s\}\, a(N_{11} N_{12} \ldots N_{s\lambda} \ldots, \mathfrak{p}) \\ &+ 2\sum_s h\nu_s (N_{s1} + N_{s2})\, u_{\mathfrak{p}}(\alpha\,\mathfrak{s}_s)\, u_{\mathfrak{p}} \cdot a(N_{11} \ldots, \mathfrak{p}) \\ &+ e\sum_{s\lambda}\left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2}\{N_{s\lambda}^{1/2} u_{\mathfrak{p}}(\delta_{3\lambda} + \alpha\mu_{s\lambda})\, u_{\mathfrak{p}+\mathfrak{l}_s} \cdot a(\ldots N_{s\lambda} - 1 \ldots, \mathfrak{p} + \mathfrak{l}_s) \\ &+ (N_{s\lambda} + 1)^{1/2} u_{\mathfrak{p}}(\delta_{3\lambda} + \alpha\mu_{s\lambda})\, u_{\mathfrak{p}-\mathfrak{l}_s} \cdot a(\ldots N_{s\lambda} + 1 \ldots, \mathfrak{p} - \mathfrak{l}_s)\} = 0. \end{aligned} \tag{29}$$

Hier haben wir mit $\mathfrak{l}$ den Impuls der Lichtquanten

$$\mathfrak{l}_s = \frac{h}{2\pi}\mathfrak{k}_s = \frac{h\nu_s}{c}\cdot\mathfrak{s}_s \tag{30}$$

[1]) I. Waller, ZS. f. Phys. **61**, 837, 1930.

bezeichnet (= $\varkappa$ bei Waller). Sind *keine* Lichtquanten vorhanden, so hat man also

$$(W - \varrho_3 E_\mathfrak{p})\, a(\mathfrak{p}) + e \sum_{s\lambda} \left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2} u_\mathfrak{p} (\delta_{3\lambda} + \alpha \mu_{s\lambda})\, u_{\mathfrak{p}-\mathfrak{l}_s} \cdot a(\ldots 1_{s\lambda} \ldots, \mathfrak{p} - \mathfrak{l}_s) = 0. \quad (31)$$

Die $a(\ldots 1_{s\lambda} \ldots, \mathfrak{p})$ führen teils auf die $a(\mathfrak{p})$ zurück, teils auf Zustände, in denen *zwei* Feldkomponenten angeregt sind. Wir *vernachlässigen* diese letzteren, da die Divergenz der Summe in (31), die uns hier in erster Linie interessiert, bereits durch die Koeffizienten von $a(\mathfrak{p})$ bedingt wird. Mit dieser Einschränkung haben wir

$$\{(W - \varrho_3 E_\mathfrak{p}) + h\nu_r\}\, a(\ldots 1_{r1} \ldots, \mathfrak{p}) + 2 h\nu_r\, u_\mathfrak{p} (\alpha \mathfrak{s}_r)\, u_\mathfrak{p} \cdot a(\ldots 1_{r1} \ldots, \mathfrak{p}) + e\left(\frac{\gamma_r}{2}\right)^{1/2} u_\mathfrak{p} (\alpha \mathfrak{m}_r)\, u_{\mathfrak{p}+\mathfrak{l}_r} \cdot a(\mathfrak{p} + \mathfrak{l}_r) + \cdots = 0 \quad (32)$$

usw.

Wir multiplizieren nun alle Gleichungen von links mit $u_\mathfrak{p}^+$ (= $u_\mathfrak{p}$), benutzen in der ersten Klammer für $u_\mathfrak{p} \varrho_3 E_\mathfrak{p}$ die Diracsche Gleichung (25) und führen ein

$$u_\mathfrak{p}\, a(\ldots, \mathfrak{p}) = b(\ldots, \mathfrak{p}); \quad (33)$$

dies ergibt, zunächst in (32) ausgeführt:

$$\{W - H_\mathfrak{p} + 2 h\nu_r (\alpha \mathfrak{s}_r) + h\nu_r\}\, b(\ldots 1_{r1} \ldots, \mathfrak{p}) + e\left(\frac{\gamma_r}{2}\right)^{1/2} (\alpha \mathfrak{m}_r)\, b(\mathfrak{p} + \mathfrak{l}_r) + \cdots = 0$$

usw.

Hier können wir nach der Definition von $H_\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{l}$ folgendes zusammenfassen:

$$-H_\mathfrak{p} + 2 h\nu_r (\alpha \mathfrak{s}_r) = -H_{\mathfrak{p}+2\mathfrak{l}_r},$$

und damit nehmen die Bestimmungsgleichungen der b schließlich, ausführlicher geschrieben, folgende Form an:

1. Null Lichtquanten:

$$\{W - H_\mathfrak{p}\}\, b(\mathfrak{p}) + e \sum_{s\lambda} \left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2} (\delta_{3\lambda} + \alpha \mu_{s\lambda})\, b(\ldots 1_{s\lambda} \ldots, \mathfrak{p} - \mathfrak{l}_s) = 0. \quad (34_1)$$

2. Ein Lichtquant ($\mathfrak{p}$ durch $\mathfrak{p} - \mathfrak{l}_r$ ersetzt):

$$\left.\begin{aligned} &\{W - H_{\mathfrak{p}+\mathfrak{l}_r} + h\nu_r\}\, b(\ldots 1_{r1} \ldots, \mathfrak{p} - \mathfrak{l}_r) + e\left(\frac{\gamma_r}{2}\right)^{1/2} (\alpha \mathfrak{m}_r)\, b(\mathfrak{p}) + \cdots = 0, \\ &\{W - H_{\mathfrak{p}+\mathfrak{l}_r} + h\nu_r\}\, b(\ldots 1_{r2} \ldots, \mathfrak{p} - \mathfrak{l}_r) + e\left(\frac{\gamma_r}{2}\right)^{1/2} (\alpha \mathfrak{n}_r)\, b(\mathfrak{p}) + \cdots = 0, \\ &\{W - H_{\mathfrak{p}-\mathfrak{l}_r} - h\nu_r\}\, b(\ldots 1_{r3} \ldots, \mathfrak{p} - \mathfrak{l}_r) + e\left(\frac{\gamma_r}{2}\right)^{1/2} (1 + \alpha \mathfrak{s}_r)\, b(\mathfrak{p}) + \cdots = 0. \end{aligned}\right\} \quad (34_2)$$

3. Zwei Lichtquanten: ...

§ 5. Umformung des Wechselwirkungsterms. Die Auswertung der Gleichungen (34) führt zunächst wieder auf eine unendliche Selbstenergie. Wir wollen das nicht näher ausführen, denn die Rechnung bietet gegenüber der bei Waller, l. c. nichts Neues. Der einfache Bau der Näherungsgleichungen macht es aber möglich, eine Veränderung des Ansatzes für die Wechselwirkungsenergie anzugeben, durch die unter Erhaltung bzw. Wiederherstellung der relativistischen Invarianz die Selbstenergie aufgehoben wird.

Berechnen wir nur den Beitrag des longitudinalen Terms. Wir haben in nullter Näherung

$$\left.\begin{aligned}(W - H_{\mathfrak{p}})\, b(\mathfrak{p}) &= 0,\\ W &= E_{\mathfrak{p}}.\end{aligned}\right\} \tag{35}$$

(Die negative Energie möge hier unberücksichtigt bleiben.) Dies in die dritte Gleichung (34_2) eingesetzt, ergibt:

$$\{E_{\mathfrak{p}} - H_{\mathfrak{p}-\mathfrak{l}_r} - h\nu_r\}\, b(..\,1_{r\,3}\,..,\mathfrak{p}-\mathfrak{l}_r) + e\left(\frac{\gamma_r}{2}\right)^{1/2}(1+\alpha\mathfrak{s}_r)\, b(\mathfrak{p}) = 0. \tag{36}$$

Zur Auflösung nach $b(..\,1_{r\,3}\,..,\mathfrak{p}-\mathfrak{l}_r)$ ist mit der reziproken Matrix

$$-\frac{E_{\mathfrak{p}} + H_{\mathfrak{p}-\mathfrak{l}_r} - h\nu_r}{2h\nu_r(E_{\mathfrak{p}} - c(\mathfrak{p}\mathfrak{s}_r))} \tag{37}$$

zu multiplizieren. Wir tragen den Wert von b in das letzte Glied der Formel (34_1) ein und erhalten dort

$$\frac{e^2}{2}\sum_s \frac{\gamma_s}{2}(1+\alpha\mathfrak{s}_s)\,\frac{E_{\mathfrak{p}} + H_{\mathfrak{p}-\mathfrak{l}_s} - h\nu_s}{h\nu_s(E_{\mathfrak{p}} - c(\mathfrak{p}\mathfrak{s}_s))}(1+\alpha\mathfrak{s}_s)\, b(\mathfrak{p}).$$

Ausmultipliziert haben wir

$$(1+\alpha\mathfrak{s})\,E_{\mathfrak{p}}\,(1+\alpha\mathfrak{s}) = 2\,E_{\mathfrak{p}}\,(1+\alpha\mathfrak{s}),$$

sodann von

$$H_{\mathfrak{p}-\mathfrak{l}} - h\nu = -c(\alpha\mathfrak{p}) - mc\varrho_3 - h\nu(1-\alpha\mathfrak{s})$$

herrührend:

$$\begin{aligned}(1+\alpha\mathfrak{s})(\alpha\mathfrak{p})(1+\alpha\mathfrak{s}) &= (\alpha\mathfrak{p}) + (\alpha\mathfrak{s})(\alpha\mathfrak{p}) + (\alpha\mathfrak{p})(\alpha\mathfrak{s}) + (\alpha\mathfrak{s})(\alpha\mathfrak{p})(\alpha\mathfrak{s})\\ &= (\alpha\mathfrak{p}) + (\mathfrak{s}\mathfrak{p}) + i\sigma[\mathfrak{s}\mathfrak{p}] + (\mathfrak{p}\mathfrak{s}) + i\sigma[\mathfrak{p}\mathfrak{s}] + (\alpha\mathfrak{s})(\mathfrak{s}\mathfrak{p}) + \alpha[\mathfrak{s}[\mathfrak{s}\mathfrak{p}]]\end{aligned}$$

(nach einer Regel von Dirac: $(\alpha\mathfrak{A})(\alpha\mathfrak{B}) = \mathfrak{A}\mathfrak{B} + i\sigma[\mathfrak{A}\mathfrak{B}]$ und mit Benutzung bekannter Relationen zwischen den ϱ, σ und α)

$$= 2(\mathfrak{p}\mathfrak{s})(1+\alpha\mathfrak{s}),$$

und endlich

$$(1+\alpha\mathfrak{s})\,\varrho_3\,(1+\alpha\mathfrak{s}) = \varrho_3\,(1-\alpha\mathfrak{s})\,(1+\alpha\mathfrak{s}) = 0,$$
$$(1+\alpha\mathfrak{s})\,(1-\alpha\mathfrak{s})\,(1+\alpha\mathfrak{s}) = 0$$

[wegen $(\alpha\mathfrak{s})\,(\alpha\mathfrak{s}) = 1$], also im ganzen

$$\frac{e^2}{2}\sum_s \gamma_s \frac{1+\alpha\mathfrak{s}_s}{h\nu_s}\,b\,(\mathfrak{p}). \tag{38}$$

Geht man zum Integral über, so mittelt sich $\alpha\mathfrak{s}_s$ heraus, doch erhält man wieder nichts Endliches, denn γ_s geht nach I (26) wie $\nu_s\,d\,\nu_s$. Bemerkenswerterweise ist aber der Ausdruck *vom Energieparameter frei* und liefert in der Säkulargleichung für W eine zwar unendliche, aber *universelle* Konstante (wie die Nullpunktsenergie).

Es würde einen Fortschritt bedeuten, wenn auch die Beiträge der beiden transversalen Glieder in (34_2) universell wären. Das sind sie *nicht*; man kann aber leicht angeben, was fehlt: es ist im wesentlichen ein Faktor $1+\alpha\mathfrak{s}_s$. Genauer gesagt, müßte

$$\left.\begin{array}{lll}(\alpha\mathfrak{m}_r) & \text{durch} & (\alpha\mathfrak{m}_r)\,\varrho_2\,(1+\alpha\mathfrak{s}_r),\\ (\alpha\mathfrak{n}_r) & \text{durch} & (\alpha\mathfrak{n}_r)\,\varrho_2\,(1+\alpha\mathfrak{s}_r)\end{array}\right\} \tag{39}$$

ersetzt werden. Die Hinzufügung eines Faktors ϱ_2 (oder ϱ_3) ist nötig, damit

$$(\alpha\mathfrak{m}_r)\,\varrho_2\,(1+\alpha\mathfrak{s}_r) + (1+\alpha\mathfrak{s}_r)\,\varrho_2\,(\alpha\mathfrak{m}_r) = 0,$$
$$(\alpha\mathfrak{n}_r)\,\varrho_2\,(1+\alpha\mathfrak{s}_r) + (1+\alpha\mathfrak{s}_r)\,\varrho_2\,(\alpha\mathfrak{n}_r) = 0$$

sei. Der Leser wird sich leicht überzeugen, daß man damit auch die Beiträge der transversalen Glieder auf die Form (38) bringen kann.

Die Frage ist nun, ob und wie sich die Transformation (39) in unseren Formalismus einfügen läßt. Wir haben anfangs versucht, ohne Abänderung der Grundgleichungen auszukommen und bloß den Lösungsansatz (28) umzugestalten. Die Transformation (39) läßt sich nämlich ganz wie eine *Drehung* schreiben, bei der die ϱ_2, ϱ_3 die Stelle der Sinus und Cosinus des Drehwinkels einnehmen. Es ist $(\alpha\mathfrak{m})\,\varrho_2\,(\alpha\mathfrak{s}) = -(\alpha\mathfrak{n})\,\varrho_3$ und $(\alpha\mathfrak{n})\,\varrho_2\,(\alpha\mathfrak{s}) = (\alpha\mathfrak{m})\,\varrho_3$; da die ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3 die Natur von Richtungskosinus haben, ist es plausibel, mit einem Faktor $\sqrt{2}$ zu reduzieren; hierdurch wird man auf die Transformation

$$\left.\begin{array}{l}\mathfrak{m} \to \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(\varrho_3\,\mathfrak{m} - \varrho_3\,\mathfrak{n}),\\ \mathfrak{n} \to \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,(\varrho_3\,\mathfrak{m} + \varrho_2\,\mathfrak{n})\end{array}\right\} \tag{40}$$

geführt. Man hat hier für die neuen Größen: $\mathfrak{m}^2 = 1$, $\mathfrak{n}^2 = 1$, $[\mathfrak{m}\mathfrak{n}] = \mathfrak{s}$; allerdings verschwindet das skalare Produkt nicht:

$$\mathfrak{m}\mathfrak{n} = i\varrho_1, \tag{41}$$

es sei denn, daß man es als $\frac{1}{2}(\mathfrak{m}\mathfrak{n} + \mathfrak{n}\mathfrak{m})$ definierte. Wir haben nun versucht — was scheinbar auf dasselbe hinauskommt —, im *Lösungsansatz* (28), d. h. in den Orthogonalfunktionen (11),

$$\left.\begin{aligned} \xi \quad \text{durch} \quad \Xi &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varrho_2\xi - \varrho_3\eta), \\ \eta \quad \text{durch} \quad H &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varrho_3\xi + \varrho_2\eta) \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

zu ersetzen. Die Form des Ansatzes erlaubt es, die Orthogonalfunktionen als Matrixfunktionen zu betrachten, und tatsächlich ist es möglich, Verallgemeinerungen der Hermiteschen Orthogonalfunktionen anzugeben, die der Schrödingergleichung (als c-Zahlgleichung) genügen und sich als Funktionen der Größen (42) auffassen lassen. Dieser Gedanke hat aber nicht weitergeführt, erstens, weil diese Orthogonalfunktionen nicht mehr mit den u vertauschbar sind und zweitens, weil wegen (41) eine Beziehung zwischen den Ξ, H besteht:

$$\varrho_2\Xi = \varrho_3 H. \tag{43}$$

Dadurch sind die Orthogonalfunktionen nicht alle linear unabhängig.

Versucht man nun, die Grundgleichungen selbst umzugestalten, so ist es offenbar wesentlich, zu bemerken, daß der charakteristische Faktor $\alpha\mathfrak{s}_s + 1$, mit k_s multipliziert, eine *Invariante* darstellt. Die Größe $\alpha\mathfrak{k}_s + k_s$ ist ja einfach das innere Produkt der vier Spinmatrizen $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, -i$, die sich bekanntlich wie ein Vierervektor transformieren, mit dem Vierervektor $k_1^s, k_2^s, k_3^s, i|k^s|$. Nun kann man nicht einfach die invarianten Wechselwirkungsterme

$$\frac{e}{c}(\alpha\mathfrak{A}_s - iT_4^s)\,\psi_E$$

in der Diracschen Gleichung damit multiplizieren, denn das Produkt zweier mit Spinmatrizen gebildeten Invarianten ist nicht ohne weiteres wieder eine Invariante; vielmehr muß ein Faktor ϱ eingeschaltet werden, der sich mit den α_i nach der Regel

$$\varrho\alpha_i + \alpha_i\varrho = 0, \qquad i = 1, 2, 3$$

vertauscht, also ein Faktor ϱ_2 oder ϱ_3, *der nämliche, auf den wir schon oben geführt wurden.* Dieses Zusammentreffen läßt es aussichtsvoll erscheinen, den Wechselwirkungsterm durch

$$\frac{e}{c}\sum_s \frac{k_s}{k_0^s}(\alpha \mathfrak{T}_s - i T_4^s)\,\varrho_2(1+\alpha \mathfrak{s}_s)\,\psi_E \tag{44}$$

zu ersetzen. Dabei haben wir aus Dimensionsgründen eine Invariante k_0^s von der Dimension einer reziproken Länge eingeführt, die vorläufig unbestimmt bleiben möge. Dieser Ansatz hat sofort eine zweite, sehr erwünschte Folge: setzt man nämlich für $\mathfrak{T}_s$ den früheren Ausdruck (16′) und für T_4^s seinen Wert (16″) mit

$$A_4^s = -\frac{1}{k_4^s}(\mathfrak{k}_s \mathfrak{A}_s) = i(\mathfrak{s}_s \mathfrak{A}_s) = i\left(-\gamma_s \frac{\partial}{\partial \zeta_s} + \zeta_s\right) e^{-i k_l^s x_l},$$

$$A_4^{*s} = \quad \ldots \quad = i\left(+\gamma_s \frac{\partial}{\partial \zeta_s} + \zeta_s\right) e^{+i k_l^s x_l},$$

so wird (44)

$$\frac{e}{2c}\sum_s \frac{k_s}{k_0^s}\left\{\left[(\alpha \mathfrak{m}_s)\left(-\gamma_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} + \xi_s\right) + \cdots + (\alpha \mathfrak{s}_s + 1)\left(-\gamma_s \frac{\partial}{\partial \zeta_s} + \zeta_s\right)\right] e^{-i k_l^s x_l}\right.$$
$$\left. + \left[(\alpha \mathfrak{m}_s)\left(+\gamma_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} + \xi_s\right) + \cdots + (\alpha \mathfrak{s}_s + 1)\left(+\gamma_s \frac{\partial}{\partial \zeta_s} + \zeta_s\right)\right] e^{+i k_l^s x_l}\right\} \varrho_2(\alpha \mathfrak{s}_s + 1)\,\psi_E, \tag{45}$$

und hier fällt wegen $(1+\alpha \mathfrak{s}_s)\,\varrho_2(1+\alpha \mathfrak{s}_s) = 0$ *das Glied mit* ζ_s *heraus.* Da nun ζ_s schon in der Feldenergie nicht vorkommt, verschwindet diese Komponente *überhaupt* aus der Theorie, und damit wird die darauf bezügliche, nichtinvariante Vertauschungsrelation (5) überflüssig. Durch die Annahme von (44) als Wechselwirkungsenergie wird also die volle *Invarianz gegen Lorentztransformationen wieder hergestellt.* Der Wechselwirkungsterm nimmt hiernach, mit der Umrechnung, die auf (40) führte, folgende Gestalt an:

$$\frac{e}{2c}\sum_s \frac{k_s}{k_0^s}\left\{(\alpha, \mathfrak{m}_s \varrho_2 - \mathfrak{n}_s \varrho_3)\left[\left(-\gamma_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} + \xi_s\right) e^{-i k_l^s x_l} + \left(\gamma_s \frac{\partial}{\partial \xi_s} + \xi_s\right) e^{+i k_l^s x_l}\right]\right.$$
$$\left. + (\alpha, \mathfrak{m}_s \varrho_3 + \mathfrak{n}_s \varrho_2)\left[\left(\gamma_s \frac{\partial}{\partial \eta_s} + \eta_s\right) e^{-i k_l^s x_l} + \left(\gamma_s \frac{\partial}{\partial \eta_s} + \eta_s\right) e^{+i k_l^s x_l}\right]\right\} \psi_E. \tag{46}$$

§ 6. Elimination der Selbstenergie. Mit dem Vorangehenden ist die Selbstenergie — im vorliegenden Problem und in den Grenzen der Näherung — vom Eigenwert unabhängig gemacht. Man kann aber noch weiter kommen. Es war schon früher bemerkt (§ 2), daß die Komponenten ξ und η (bzw. die Operatoren $-\gamma \frac{\partial}{\partial \xi} + \xi$ usw.) Lorentzinvarianten seien,

und zwar bei bestimmten Lagen der $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{n}$ zur Translationsrichtung *einzeln*. In diese Lage können die $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{n}$ aber immer gebracht werden, ohne daß sich die Größen $(\alpha, \mathfrak{m}\varrho_2 - \mathfrak{n}\varrho_3)$ und $(\alpha, \mathfrak{m}\varrho_3 + \mathfrak{n}\varrho_2)$ ändern. Die Erhaltung von $(\alpha\mathfrak{m})$ und $(\alpha\mathfrak{n})$ unter einer Drehung ist gewiß[1]), und sie wird durch einen Faktor ϱ_2 oder ϱ_3 nicht gestört, wie mit Rücksicht auf die Vertauschbarkeit von ϱ_2 und ϱ_3 mit allen Produkten $\alpha_i \alpha_k$ $(i, k = 1, 2, 3)$ aus den Formeln bei Dirac sehr leicht abzulesen ist. Man wird also auf die merkwürdige Folgerung geführt, daß die Größen

$$\left.\begin{aligned} &k_s\,(\alpha, \mathfrak{m}_s \varrho_2 - \mathfrak{n}_s \varrho_3) \\ &k_s\,(\alpha, \mathfrak{m}_s \varrho_3 + \mathfrak{n}_s \varrho_2) \end{aligned}\right\} \quad (47)$$

und

einzeln lorentzinvariant sein müssen. Der kurze Beweis möge hier Platz finden. Wir legen dieselben Verhältnisse zugrunde wie in § 2. Die Transformation von α erfolgt nach Dirac (l. c.) durch Rechts- und Linksmultiplikation mit $e^{\vartheta \alpha_1}$, wobei

$$\mathfrak{Cof}\,\vartheta = \frac{1}{\varkappa}, \qquad \mathfrak{Sin}\,\vartheta = \frac{\beta}{\varkappa}$$

ist. Hiernach ist, wiederum mit Benutzung der Beziehungen zwischen den α und ϱ:

$$\left.\begin{aligned} &e^{\vartheta\alpha_1}\alpha_1\varrho_2 e^{\vartheta\alpha_1} = \alpha_1\varrho_2, && e^{\vartheta\alpha_1}\alpha_1\varrho_3 e^{\vartheta\alpha_1} = \alpha_1\varrho_3, \\ &e^{\vartheta\alpha_1}\alpha_2\varrho_2 e^{\vartheta\alpha_1} = \frac{\alpha_2\varrho_2 - \beta\alpha_3\varrho_3}{\varkappa}, && e^{\vartheta\alpha_1}\alpha_2\varrho_3 e^{\vartheta\alpha_1} = \frac{\alpha_2\varrho_3 + \beta\alpha_3\varrho_2}{\varkappa}, \\ &e^{\vartheta\alpha_1}\alpha_3\varrho_2 e^{\vartheta\alpha_1} = \frac{\alpha_3\varrho_2 + \beta\alpha_2\varrho_3}{\varkappa}, && e^{\vartheta\alpha_1}\alpha_3\varrho_3 e^{\vartheta\alpha_1} = \frac{\alpha_3\varrho_3 - \beta\alpha_2\varrho_2}{\varkappa}. \end{aligned}\right\} \quad (48)$$

Ferner haben wir, in einem „gestrichenen" System,

$$m_1' = -\sin\vartheta', \qquad m_2' = \cos\vartheta', \qquad m_3' = 0,$$
$$n_1' = 0, \qquad n_2' = 0, \qquad n_3' = 1,$$

sowie im „ungestrichenen" System, nach der früheren Festsetzung, $m_1 = -\sin\vartheta$ usw., wobei die Formeln (6) und $\mathfrak{n}' = \mathfrak{n}$ gelten, endlich

$$k' = \frac{k - \beta k_1}{\varkappa} = k\frac{1 - \beta\cos\vartheta}{\varkappa}. \quad (49)$$

Daraus folgt

$$\left.\begin{aligned} &e^{\vartheta\alpha_1} k'\,(\alpha, \mathfrak{m}'\varrho_2 - \mathfrak{n}'\varrho_3)\, e^{\vartheta\alpha_1} = k\,(\alpha, \mathfrak{m}\varrho_2 - \mathfrak{n}\varrho_3), \\ &e^{\vartheta\alpha_1} k'\,(\alpha, \mathfrak{m}'\varrho_3 + \mathfrak{n}'\varrho_2)\, e^{\vartheta\alpha_1} = k\,(\alpha, \mathfrak{m}\varrho_2 + \mathfrak{n}\varrho_3). \end{aligned}\right\} \quad (50)$$

Die beiden Terme des Ausdrucks (46) sind also in der Tat *einzeln* invariant. Nachdem wir bisher nur erreichen konnten, daß die beiden transversalen

[1]) P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik. Leipzig 1930, § 75.

Anteile zur Selbstenergie unabhängig von E, jedoch dem Betrage nach gleich und auch gleichen Vorzeichens wurden, wird es durch diese Unabhängigkeit nahegelegt, noch geeignete Faktoren so hinzuzufügen, daß sie sich *aufheben*. Durch Ausrechnen findet man leicht, daß dazu die beiden Terme in (46) mit zwei Phasenfaktoren multipliziert werden müssen, die sich wie $e^{i\frac{\pi}{4}}$ und $e^{-i\frac{\pi}{4}}$ verhalten. Wir brauchen wohl nicht zu betonen, daß wir diese weitergehende Festsetzung mit großem Vorbehalt machen. Im Rahmen des hier Bestimmbaren würde also der Wechselwirkungsterm auf

$$\frac{e}{2c}\sum_s \frac{k_s}{k_0^s}\Big\{(\alpha, m_s\varrho_2 - n_s\varrho_3)\,e^{i\frac{\pi}{4}}\left[\left(-\gamma_s\frac{\partial}{\partial\xi_s}+\xi_s\right)e^{-ik_l^s x_l}+\left(\gamma_s\frac{\partial}{\partial\xi_s}+\xi_s\right)e^{ik_l^s x_l}\right]$$
$$+(\alpha, m_s\varrho_3+n_s\varrho_2)\,e^{-i\frac{\pi}{4}}\left[\left(-\gamma\frac{\partial}{\partial\eta_s}+\eta_s\right)e^{-ik_l^s x_l}+\left(\gamma_s\frac{\partial}{\partial\eta_s}+\eta_s\right)e^{ik_l^s x_l}\right]\Big\}\,\psi_E \quad (51)$$

festgelegt sein.

§ 7. Zur Lösbarkeit der zweiten Näherung. Während man bis hierher durch die formalen Zusammenhänge in einer ganz bestimmten Richtung geleitet wird, fehlt es für die Bestimmung der in (44) eingeführten Größe k_0^s an Anhaltspunkten. Keinesfalls dürfte es sich dabei um eine Konstante handeln. Die Veränderung in der Frequenzabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie würde sicher zu Widersprüchen mit der Erfahrung führen; schon die in zweiter Näherung beim Problem des freien Elektrons auftretende Integralgleichung (siehe weiter unten) würde dann keine Lösung haben. Unter den möglichen Invarianten möchten wir hier, als die einfachste, die sich aus den Variablen des Elektrons und des Strahlungsfeldes bilden läßt, die Größe

$$k_0^s = k_s\,(E_\mathfrak{p} - c\,(\mathfrak{p}\,\mathfrak{s}_s))/m\,c^2 \quad (52)$$

etwas näher diskutieren. Mit ihrer Einführung würden wir

$$\frac{k_s}{k_0^s} = \frac{m\,c^2}{E_\mathfrak{p} - c\,(\mathfrak{p}\,\mathfrak{s}_s)} \quad (53)$$

haben; diese Größe wird für kleine Werte des Impulses zu $\dfrac{1}{1-\dfrac{\mathfrak{v}\,\mathfrak{s}_s}{c}}$ und enthält keine Potenz von $\mathfrak{v}$. Dynamisch entspricht $k_s\,(E_\mathfrak{p} - c\,(\mathfrak{p}\,\mathfrak{s}_s))$ der Operator

$$\Omega = -\frac{h}{2\pi i}k_s\left(\frac{\partial}{\partial t} + c\,(\nabla\mathfrak{s}_s)\right) = -\frac{h\,c}{2\pi i}k_l^s\frac{\partial}{\partial x_l}. \quad (54)$$

Die Einführung von (53) ist an eine vernünftige Definition von Ω_s^{-1} gebunden. Für die wenigen Eigenschaften, die wir brauchen, möge — was in diesem Falle unbedenklich sein dürfte — eine Extrapolation von positiven auf negative Potenzen genügen. Wegen des Verschwindens von $k_l^s k_l^s$ haben wir

$$\Omega_s e^{i k_l^s x_l} f(x, y, z, t) = e^{i k_l^s x_l} \Omega_s f(x, y, z, t), \tag{55}$$

d. h. Ω_s ist mit $e^{i k_l^s x_l}$ vertauschbar; wir schließen daraus, daß es auch für Ω_s^{-1} auf die Stellung in dem Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie nicht ankommt. Ferner gilt nach (23)

$$\Omega_s \psi_E e^{-\frac{2\pi i}{h} W t} = k_s (W - c(\mathfrak{p}\mathfrak{s}_s))\, \psi_E e^{-\frac{2\pi i}{h} W t}, \tag{56}$$

wir erwarten daher

$$\frac{k_s}{k_0^s} \psi_E e^{-\frac{2\pi i}{h} W t} = \frac{m c^2}{W - c(\mathfrak{p}\mathfrak{s}_s)} \psi_E e^{-\frac{2\pi i}{h} W t} \tag{57}$$

Hiermit läßt sich die zweite Näherung im Problem des freien Elektrons behandeln. Die Bestimmungsgleichungen (34) lauten jetzt (allgemein)

$$\begin{aligned}
&\{W - H_{\mathfrak{p}} + \sum_s (N_{s1} + N_{s2})\}\, b(N_{11} N_{12} \ldots, \mathfrak{p}) \\
&\quad + 2 \sum_s h \nu_s (N_{s1} + N_{s2})\, (\alpha \mathfrak{s}_s)\, b(N_{11} N_{12} \ldots, \mathfrak{p}) \\
&+ e \sum_{\substack{s \\ \lambda = 1,2}} \left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2} \Big\{ N_{s\lambda}^{1/2} (\alpha \mu_{s\lambda})\, \varrho_2 \frac{m c^2 (1 + \alpha \mathfrak{s}_s)}{W - \sum_{r\lambda} N_{r\lambda} h \nu_r - c(\mathfrak{p}\mathfrak{s}_s) - h\nu_s} b(\ldots N_{s\lambda} - 1 \ldots, \mathfrak{p} + \mathfrak{l}_s) \\
&+ (N_{s\lambda} + 1)^{1/2} (\alpha \mu_{s\lambda})\, \varrho_2 \frac{m c^2 (1 + \alpha \mathfrak{s}_s)}{W - \sum_{r\lambda} N_{r\lambda} h \nu_r - c(\mathfrak{p}\mathfrak{s}_s) + h\nu_s} b(\ldots N_{s\lambda} + 1, \mathfrak{p} - \mathfrak{l}_s) \Big\} = 0.
\end{aligned} \tag{58}$$

(Dabei ist jetzt $\mu_{s1} = \mathfrak{m}_s e^{i\frac{\pi}{4}}$, $\mu_{s2} = \mathfrak{n}_s e^{-i\frac{\pi}{4}}$ gesetzt.) Wir schreiben davon diejenigen für $b(000 \ldots, \mathfrak{p})$ und für $b(\ldots 1_{r1} \ldots, \mathfrak{p})$, $b(\ldots 1_{r2} \ldots, \mathfrak{p})$ vollständig auf, während wir in denen für $b(\ldots 1_{r1} \ldots 1_{t1} \ldots, \mathfrak{p})$, $b(\ldots 1_{r1} \ldots 1_{t2} \ldots, \mathfrak{p})$, $b(\ldots 1_{r2} \ldots 1_{t2} \ldots, \mathfrak{p})$ die Summen, in denen Glieder mit *drei* von Null verschiedenen N auftreten, weglassen. Wir wissen bereits, daß in nullter und erster Näherung

$$W = E_{\mathfrak{p}} \tag{59}$$

ist; hiermit gehen wir in die zweite Näherung, lösen wie früher [vgl. (36), (37)] durch Multiplikation mit der reziproken Matrix nach $b(1_{r1}, 1_{t1}, \mathfrak{p})$ usw. auf und bilden damit die (früher weggelassenen) Beiträge zu $b(1_{r1}, \mathfrak{p})$ und $b(1_{r2}, \mathfrak{p})$. Von diesen Beiträgen sind zwei *divergent*; diese *heben* sich,

ganz ähnlich wie im Falle der ersten Näherung. Die übrigbleibenden Gleichungen lauten folgendermaßen:

$$\{E_p - H_p + h\nu_s(1+\alpha s_s)\}\, c(1_{sx}, p-l_s) + e(\alpha\mu_{sx})\varrho_2 \frac{mc^2(1+\alpha s_s)}{E_p - c(p s_s) - h\nu_s}\, c(p)$$

$$+ \frac{e^2}{4} \sum_{\substack{t \\ \lambda=1,2}} \gamma_t (\alpha\mu_{t\lambda})\varrho_2 \frac{mc^2(1+\alpha s_t)}{M(p, l_t, l_s)} \frac{E_p + H_p}{L(p, l_s, l_t)} \frac{(mc^2(1+\alpha s_s)}{M(p, l_s, l_t)} \varrho_2(\alpha\mu_{sx})\, c(1_{t\lambda}, p-l_t) = 0. \quad (60)$$

Dabei ist

$$b(N_{11} N_{12} \ldots, p) = \prod_{r\lambda} \left(\frac{\gamma_r}{2}\right)^{N_{r\lambda}} c(N_{11} N_{12} \ldots, p) \quad (61)$$

gesetzt, und es bedeuten

$$\left.\begin{aligned} M(p, l_t, l_s) &= E_p - c(p s_t) - h\nu_t - h\nu_s(1 - s_s s_t), \\ L(p, l_s, l_t) &= h\nu_s(E_p - c(p s_s)) + h\nu_t(E_p - c(p s_t)) + h^2 \nu_s \nu_t (1 - s_s s_t). \end{aligned}\right\} \quad (62)$$

Diese beiden Gleichungen ($\varkappa = 1$ und $\varkappa = 2$) sind, bei genügend kleinem γ, vom Typus zweier linearer, inhomogener Integralgleichungen für $c(1_{s1}, p - l_s)$ und $c(1_{s2}, p - l_s)$. Um ihre Lösbarkeit zu beurteilen, beachte man, daß M und L im Unendlichen des Frequenzenraums wie ν_t gehen, mit Ausnahme der Richtung $s_t = s_s$, wo *einer* der Faktoren M endlich bleibt. Da γ_t dem Element $(d\nu_1\, d\nu_2\, d\nu_3)_t$ mit einem Faktor ν_t^{-1} proportional ist, verschwindet der „Kern" unserer Integralgleichungen im Unendlichen mindestens wie ν_t^{-3}, im allgemeinen wie ν_t^{-4}; im Endlichen bestehen nur Singularitäten erster Ordnung. Damit dürfte die Existenz der Lösung durchaus gesichert sein: wahrscheinlich wird sie durch die „Neumannsche Reihe" dargestellt, die man erhält, wenn man, mit dem Gliede mit $c(p)$ anfangend, in der bekannten Weise weitersubstituiert. Die Lösung hätte man dann in (58), alle N gleich Null, einzusetzen, um aus der entstehenden in $b(p)$ homogenen Gleichung einen neuen Näherungswert für W als Wurzel der Säkulargleichung zu bestimmen.

Coimbra, Laboratorio de Fisica da Universidade.

Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. I.

Von **Leopold Prásnik** in Budapest.

(Eingegangen am 31. Juli 1931.)

Es wird der Zeitverlauf der mittleren Fadendurchmesser- und der Fadentemperaturabnahme eines mit einem Strom von konstanter Spannung gespeisten im Vakuum glühenden Drahtes angegeben. Dann folgt die Berechnung der Gesamtdurchmesserabnahme des Drahtes bis zum Durchbrennen, wenn die größte Fehlerstelle des Drahtes (stärkste Einschnürung) bekannt ist, indem die Temperaturabhängigkeit der Verdampfung durch eine Exponentialfunktion bzw. durch die Nernstsche Formel ausgedrückt wird.

Im folgenden wollen wir den Durchbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte für den in der technischen Praxis wichtigsten Fall studieren, wenn das Glühen durch einen elektrischen Strom von konstanter Spannung geschieht. Zu diesem Zwecke müssen wir der Verständlichkeit halber auch einige Probleme behandeln (§ 1 bis 4), die manchem wahrscheinlich schon bekannt sind. Da wir aber diese Fragen noch nirgendwo publiziert gefunden haben, waren wir genötigt, sie in Kürze zu schildern.

§ 1. Differentialgleichung für den Zeitverlauf der Fadentemperatur. Seien die Meßdaten des Glühfadens: r = Radius, l = Länge, s = spezifisches Gewicht; als Elementarvolumen wollen wir den Körper betrachten, der zwischen den beiden konzentrischen Zylinderflächen mit dem Radius r und $r - dr$ liegt. Es ist also

$$dv = r^2 \pi l - (r - dr)^2 \pi l = 2 r \pi l \, dr, \tag{1_1}$$

indem auf das Glied mit dr^2 verzichtet wurde. Der Einfachheit halber sei nur der Durchmesser zeitabhängig $r = r(t)$, und die Länge l konstant. Sei $m = m(T)$ die Verdampfungsgeschwindigkeit pro Flächeneinheit ($g\,cm^{-2}\,sec^{-1}$) und dt die Zeit, während welcher das Material mit dem Volumen dv verdampft, so gilt

$$dv = -\frac{2 r \pi l m(T)}{s} dt. \tag{1_2}$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (1_1) und (1_2) erhält man

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{m(T)}{s}, \tag{1}$$

wo $T = T(t)$. Sei V die (konstante) Spannung, so folgt nach der Energiegleichung und dem Ohmschen Gesetz

$$r = \frac{2\,l^2}{V^2}\,\varphi(T), \tag{2}$$

wo $\varphi(T)$ das Produkt aus der Gesamtstrahlungsdichte und dem spezifischen Widerstand ist. Sind die Temperaturexponenten der Gesamtstrahlungsdichte bzw. des Widerstandes ε bzw. η, so ist

$$\varphi(T) = b\,T^{\varepsilon+\eta}, \tag{3}$$

b, ε, η sind Konstante. Vergleicht man die Gleichungen (1) und (2), so erhält man durch indirekte Differentiation

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{V^2}{2\,l^2\,s}\,\frac{m(T)}{\varphi'(T)} \qquad \left(\varphi' = \frac{d\varphi}{dt}\right). \tag{4}$$

§ 2. Lösung der Differentialgleichung (4) mit „Beckerscher" Näherung. Gleichung (4) läßt sich leicht ausintegrieren, wenn man die Verdampfungsgeschwindigkeit mit einer Funktion von der Form

$$m(T) = A\,T^n \tag{5}$$

(A und n Konstante) ausdrücken kann. R. Becker[1]) hat gefunden, daß solch eine Formel die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wolframs in guter Näherung angibt, wenn $n = 39$ gesetzt wird. Wird Gleichung (5) in Gleichung (4) eingesetzt, so erhält man eine lineare Differentialgleichung für $t = t(T)$, deren Lösung ist:

$$t = t(T) = \frac{2\,l^2 s}{V^2}\,\frac{\varkappa}{n-\varkappa}\left[\frac{\varphi(T)}{m(T)} - \frac{\varphi(T_a)}{m(T_a)}\right],$$

wo T_a die Anfangstemperatur, T die Temperatur nach der Glühzeit t angibt und $\varkappa = \varepsilon + \eta$ ist. Mit Hilfe der Gleichung (2) kann man für t schreiben:

$$t = \frac{\varkappa s}{n-\varkappa}\left[\frac{r}{m(T)} - \frac{r_a}{m(T_a)}\right],$$

wo $r = r(t)$ ist. Um eine explizite Lösung zu erhalten, schreiben wir diese Gleichung in der Form:

$$m(T) = \frac{r(t)}{\dfrac{n-\varkappa}{\varkappa s}\,t + \dfrac{r_a}{m(T_a)}},$$

[1]) R. Becker, ZS. f. techn. Phys. 6, 309—313, 1925 (Blau-Heft).

verglichen mit der Gleichung (1):

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r(t)}{\frac{n-\varkappa}{\varkappa s}t + \frac{r_a}{m(T_a)}}. \tag{1'}$$

Mit Hilfe der Separation der Variablen kann schon die Gleichung (1') gelöst werden:

$$r = r(t) = r_a\left[1 + \frac{n-\varkappa}{\varkappa s}\frac{m(T_a)}{r_a}t\right]^{-\frac{\varkappa}{n-\varkappa}}. \tag{6}$$

Diese Gleichung gibt den Fadenradius in seiner Abhängigkeit von der Glühdauer t an. Ebenso erhält man für den Zeitverlauf der mittleren Fadentemperatur

$$T = T(t) = T_a\left[1 + \frac{n-\varkappa}{\varkappa s}\frac{m(T_a)}{r_a}\right]^{-\frac{1}{n-\varkappa}} \tag{6$_1$}$$

und ähnliche Formeln für die Verdampfung und für die Gesamtglühdauer des Fadens.

Man kann mit Hilfe der nachfolgenden Gleichungen nachrechnen, daß wegen der technisch unvermeidbaren Fehlerstellen des Fadens (1- bis 2%ige Einschnürungen) die Fadentemperatur sich nur um 1 bis 2% ihres Wertes ändern kann. In einem so kleinen Temperaturintervall kann die Verdampfungsgeschwindigkeit durch die Formel (5) mit konstanten A und n ziemlich genau dargestellt werden, so daß hier diese Näherung völlig hinreichend ist.

§ 3. Die Rolle der Fehlerstellen. Auf das Durchbrennen des Fadens ist seine größte Fehlerstelle, d. h. seine stärkste Einschnürung — wo wegen der erhöhten Stromdichte, dadurch der höheren Lokaltemperatur und wegen der beschleunigten Verdampfung der Abbau des Drahtes am schnellsten ist — maßgebend. Bezeichnen wir den Durchmesser der Fehlerstelle mit ϱ, ihre Temperatur mit Θ, seien r und T die entsprechenden mittleren Größen, so kann man für das Verhältnis $x = \frac{T}{\Theta}$ $(x < 1)$ nach der Energiegleichung und dem Ohmschen Gesetz schreiben:

$$x = \frac{T}{\Theta} = \left(\frac{\varrho}{r}\right)^{\frac{3}{\lambda}} \qquad \lambda = \varepsilon - \eta. \tag{7}$$

Nach der Gleichung (1) sind

$$dr = -\frac{1}{s}m(T)\,dt \quad \text{und} \quad d\varrho = -\frac{1}{s}m(\Theta)\,dt$$

und durch Division:

$$\frac{dr}{d\varrho} = \frac{m(T)}{m(\Theta)}, \tag{8}$$

wo $T = T(t)$ und $\Theta = \Theta(t)$ sind.

§ 4. Lösung mit „Beckerscher" Näherung. Wird $m = b\,T^n$ nach Gleichung (5) gesetzt, so kann man die Gleichung (8) mit Hilfe der Gleichung (7) in die Form bringen:

$$\frac{dr}{d\varrho} = \left(\frac{T}{\Theta}\right)^n = \left(\frac{\varrho}{r}\right)^{\frac{3n}{\lambda}}.$$

Diese Gleichung kann mit Hilfe der Separation der Variablen gelöst werden:

$$r_a^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} - r^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} = \varrho_a^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} - \varrho^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}}, \tag{9}$$

und wenn man beim Durchbrennen den Durchmesser an der Fehlerstelle gleich Null setzen darf:

$$r_a^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} - r_e^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} = \varrho_a^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}}, \tag{9'}$$

wo r_a und r_e mittlerer Anfangs- bzw. Endradius und ϱ_a Anfangsradius an der Fehlerstelle sind. Bei dieser Näherung ist also der Endradius r_e unabhängig davon, bei welcher Temperatur der Faden geglüht wird; er ist durch den Wert des Anfangsfehlers (ϱ_a) eindeutig bestimmt. Beispielsweise ist für den Fall des Wolframdrahtes $n \approx 39$, $\varepsilon \approx 4{,}6$ und $\eta \approx 1{,}2$, so daß in der Gleichung (9') der Exponent $\frac{3n+\lambda}{\lambda}$ etwa 35,4 ist. In diesem Falle ist die Gleichung (9') mit der Gleichung, die Koref und Plaut[1]) — wahrscheinlich auf Grund eines ähnlichen Gedankengangs — in ihrer Arbeit ohne Ableitung angeben, völlig identisch. Die dortige Fig. 1 stellt einen Zusammenhang zwischen dem prozentigen Anfangsdurchmesserfehler und der mittleren prozentigen Durchmesserabnahme (als „halber tödlicher Gewichtsverlust" bezeichnet) dar.

§ 5. Über den Näherungsgrad der „Beckerschen" Näherung. Man kann aber die Verdampfungsgeschwindigkeit mit Gleichung (5) durch konstante b- und n-Werte nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich angeben, und hier ist von einem ziemlich großen Temperaturintervall (von der Glühtemperatur bis zum Schmelzpunkt) die Rede. Im allgemeinen ist die Glühtemperatur noch sehr weit vom Schmelzpunkt entfernt. (Bei

[1]) F. Koref u. H. C. Plaut, ZS. f. techn. Phys. 11, 515—520, 1930.

den praktischen Glühungen zu Beleuchtungszwecken ist beispielsweise die Glühtemperatur gleich etwa 0,65 × Schmelzpunkt.)

Man ist gewöhnt, im allgemeinen die Verdampfungsgeschwindigkeit durch die Nernstsche Formel auszudrücken:

$$m = a e^{-\frac{c}{T}}, \tag{5a}$$

wo c wesentlich die Hälfte der Sublimationswärme ist.

Die Untersuchungen[1]) von Jones, Langmuir und Mackay an einigen wichtigen Metallen haben zu einer halbexperimentellen Funktion von der Form

$$\log m = a_1 + \frac{a_2}{T} + a_3 T + a_4 \log T \tag{5b}$$

geführt, wo aber $\left|a_1 + \frac{a_2}{T}\right| \gg |a_3 T + a_4 \log T|$ ist, so daß diese Formeln leicht mit einer von der Form (5a) in einem verhältnismäßig großen Temperaturbereich genau approximabel sind.

Benutzt man für die Bestimmung des Temperaturexponenten einer Funktion $f(T)$ die Relation

$$n = \frac{T f'(T)}{f(T)}, \tag{10}$$

so wäre die Funktion (5a) mit einer Formel von der Form (5) annäherbar, wenn

$$n = \frac{c}{T} \tag{10'}$$

wäre. Berechnet man n für die zwei Grenzpunkte des hier in Frage kommenden Intervalles (Glühtemperatur und Schmelzpunkt), so erhält man ganz verschiedene Werte in den beiden Fällen. Eine Rechnung mit einem einzelnen n-Wert, entsprechend der Beckerschen Näherung, ist also zu grob und kann zu sehr großen Fehlern führen. Wir werden deshalb versuchen, die Differentialgleichung (8) mit einer Funktion der Form (5a) zu lösen.

§ 6. Angenäherte Lösung der Gleichung (8) im Falle der Nernstschen Formel. Setzt man in die Gleichung (8) an Stelle von m seinen Wert aus der Gleichung (5a), so erhält man mit Hilfe der Gleichung (7):

$$\frac{dr}{d\varrho} = e^{\frac{c}{T}\left[\left(\frac{\varrho}{r}\right)^{\frac{3}{\lambda}} - 1\right]}. \tag{8a}$$

[1]) H. A. Jones, I. Langmuir u. G. M. J. Mackay, Phys. Rev. **30**, 201—214, 1927.

Wir wollen zunächst eine Näherungslösung dieser Differentialgleichung finden. Deshalb werden wir auf der rechten Seite neben dem stark veränderlichen ϱ anstatt variabler r und T nur mit Mittelwerten $\bar{r}$ und $\overline{T}$ rechnen. (ϱ ändert sich von seinem Anfangswert bis 0, dagegen nehmen r und T nur um einige Prozente ihres Betrages ab.) Außerdem setzen wir noch

$$\left(\frac{\varrho}{\bar{r}}\right)^{\frac{3}{\lambda}} = \frac{3}{\lambda}\frac{\varrho}{\bar{r}} + \frac{\lambda - 3}{\lambda}. \tag{11}$$

In diesem Falle sind dann in der Gleichung (8a) die Veränderlichen schon separabel, und als Lösung ergibt sich

$$r_a - r = \frac{\lambda\,\overline{T}\,\bar{r}\,m(\overline{T})}{3c}\left[\frac{1}{m(\Theta_a)} - \frac{1}{m(\Theta)}\right], \tag{9a}$$

und beim Durchbrennen kann man, da $\dfrac{1}{m(\Theta_a)} > \dfrac{1}{m(\Theta_e)}$ ist $\left(\text{beispielsweise ist für Wolfram und bei } T_a = 2400^0\,\text{K}\ \dfrac{1}{m(\Theta_a)} \approx 10^6 \dfrac{1}{m(\Theta_e)}\right)$, schreiben:

$$\frac{r_a - r_e}{\bar{r}} = \frac{\lambda\,\overline{T}}{3c}\frac{m(\overline{T})}{m(\Theta_a)}. \tag{9a'}$$

Die relative mittlere Durchmesserabnahme des Fadens ist also hier außer von dem Anfangsfehler auch noch von der mittleren Glühtemperatur abhängig.

Um diese Temperaturabhängigkeit der relativen Durchmesserabnahme beurteilen zu können, vergleichen wir sie für gleich starke Fehler aber im Falle verschiedener Glühtemperaturen $\overline{T}$ und $\overline{T}'$ ($\overline{T}' > T$); dann ist

$$\frac{r_a - r_e'}{\bar{r}'} = \frac{r_a - r_e}{\bar{r}}\frac{m(\overline{T}')}{m(\overline{T})} \cdot \frac{m(\Theta_a)}{m(\Theta_a')}, \tag{12}$$

wo r_e' und $\bar{r}'$ der zu T' gehörende End- bzw. mittlere Durchmesser ist. Mit Hilfe der Relation, die wir in einer früheren Arbeit[1]) abgeleitet haben, kann Gleichung (12) noch geschrieben werden:

$$\frac{r_a - r_e'}{\bar{r}} = \frac{r_a - r_e}{\bar{r}}\frac{1}{x_a}\,u_v^{1-x_a}, \tag{12'}$$

wo $u_v = \dfrac{m(T_a')}{m(T_a)}$ das Verhältnis der Verdampfung an der Fehlerstelle

[1]) L. Prásnik, ZS. f. Phys. **69**, 832—834, 1931.

zu der mittleren Verdampfung ist[1]). Da $x_a < 1$ ist, gelangt der Faden bei höherer Temperatur gebrannt zu größerem Materialabbau ($r_e' < r_e$).

§ 7. Genauere Lösung der Differentialgleichung (8a) bei Benutzung der Nernstschen Formel. Jedoch ist die Lösung (9a'), die wir im vorigen Paragraphen abgeleitet haben, nur für größere Anfangsfehler eine gute Näherung. Bei kleineren Fehlern ist nämlich am Anfang der mittlere Materialabbau von der Größenordnung des Abbaues an der Fehlerstelle, so daß man bei der Gleichung (8a) neben der Änderung von ϱ auf die Änderung von r nicht verzichten darf. Beispielsweise würde die Gleichung (9a') auch für den Idealfall fehlerlosen Fadens eine ziemlich kleine Durchmesserabnahme von $\frac{T}{c}\frac{\lambda}{\mathfrak{z}}$ (2 bis 3% bei Wolfram) und deshalb eine endliche Glühdauer geben. Das kommt aber nur daher, daß diese Näherung hier schon versagt.

Um eine Lösung der Gleichung (8a) auch für die kleineren Fehler zu erhalten, werden wir sie genauer ausintegrieren. Wir setzen nur voraus, daß $\frac{\lambda}{\mathfrak{z}} = \frac{\varepsilon - \eta}{\mathfrak{z}} = 1$ ist, was bei den meisten Metallen ziemlich genau zutrifft. Dann lautet Gleichung (8a), indem $e^{-\frac{c}{T}}$ mit v bezeichnet wird (T wird auch hier als konstant betrachtet):

$$\frac{d\varrho}{dr} = v^{1-x}, \tag{8b}$$

da aber $\frac{d\varrho}{dr} = x + r\frac{dx}{dr}$ ist $\left(x = \frac{\varrho}{r}\right)$, erhält man aus Gleichung (8b) durch Separation der Variablen:

$$\int \frac{dr}{r} = \int \frac{dx}{v^{x-1} - x} = \int \frac{v^{1-x}}{1 - x v^{1-x}} dx$$

$$= \int [v^{1-x} + x v^{2-2x} + x^2 v^{3-3x} + \cdots + x^{n-1} v^{n-nx} + \cdots] dx \tag{8c}$$

---

[1]) Will man diese Formel mit Hilfe des in der technischen Literatur gebräuchlichen „Umrechnungsfaktors" u_L ausdrücken, welcher das Verhältnis der beiden Gesamtglühdauerwerte angibt ($u_L > 1$), so erhält man:

$$\frac{r_a - r_e'}{\bar{r}'} = \frac{r_a - r_e}{\bar{r}} u_L^{\frac{1}{x_a} - 1} x_a^{-\frac{1}{x_a}}.$$

und durch Integration:

$$\log r \Big|_{r_e}^{r_a} = f_1 + f_2 + f_3 + \cdots, \tag{8c'}$$

wo durch sukzessive Integration

$$f_n = \int x^{n-1} v^{n-nx}\, dx$$

$$= -v^{n-nx}\left[\frac{x^{n-1}}{n \log v} + \frac{(n-1)\,x^{n-2}}{(n \log v)^2} + \frac{(n-1)(n-2)\,x^{n-3}}{(n \log v)^3} + \cdots\right] \tag{13}$$

wird. Wir werden jetzt die einzelnen Näherungsglieder berechnen:

$$f_1(x)\Big|_{x_e}^{x_a} = -\frac{v^{1-x}}{\log v}\Big|_{x_e}^{x_a} = \frac{T_a}{c}\left[\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)} - \frac{m(T_e)}{m(\Theta_e)}\right] \approx \frac{T_0}{c}\,\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}, \tag{14a}$$

da, wie in § 5 bemerkt wurde, $\frac{m(T_e)}{m(\Theta_e)} \ll \frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}$ ist.

In erster Näherung kann also geschrieben werden:

$$\log \frac{r_a}{r_e} = \frac{T}{c}\,\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)},$$

oder mit einfacher Umrechnung:

$$\frac{r_a - r_e}{r_e} = e^{\frac{T}{c}\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}} - 1 = \frac{T}{c}\,\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)} + \frac{1}{2!}\,\frac{T^2}{c^2}\,\frac{m(T_a)^2}{m(\Theta_a)^2} + \cdots \tag{14a'}$$

Die Näherung, die wir im vorigen Paragraphen erhalten haben [vgl. Gleichung (9a')], ist das erste Glied dieser Reihenentwicklung. Für die übrigen Näherungsglieder erhalten wir:

$$f_2(x)\Big|_{x_e}^{x_a} = \frac{T}{2c}\left[\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}\right]^2\left[x_a - \frac{T_a}{2c}\right], \tag{14b}$$

$$f_3(x)\Big|_{x_e}^{x_a} = \frac{T}{3c}\left[\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}\right]^3\left[x_a^2 - \frac{2\,x_a\,T}{3c} + \frac{2\,T^2}{3c^2}\right] \tag{14c}$$

usw.

§ 8. Eine andere explizite Näherungslösung. Wir wollen hier anstatt der in dem vorigen Paragraphen angegebenen genauen Lösung durch eine unendliche Reihe eine neue explizite Lösung suchen. Betrachtet man die einzelnen Glieder der unendlichen Reihe [Gleichung (14a, b, c, . . .)], so kann man sie, da $x_a > \frac{T_a}{c}$ ist (es ist nämlich $x_a \approx 1$, $\frac{T_a}{c} \approx \frac{0{,}65\,T_a}{c}$

$\approx 3 \cdot 10^{-2}$, da $\frac{T_s}{c}$ nach der Troutonschen Regel etwa 24 ist, T_s = Schmelzpunkt), bei den ersten Gliedern abbrechen; wir schreiben also:

$$f_1(x) = \frac{T}{c}\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}, \tag{14a$_1$}$$

$$f_2(x) = \frac{T}{2c}\left[\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}\right]^2 x_a; \tag{14b$_1$}$$

$$f_3(x) = \frac{T}{3c}\left[\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}\right]^3 x_a^2 \tag{14c$_1$}$$

usw.

Durch Einsetzen in die Gleichung (8c′) erhalten wir

$$\log\frac{r_a}{r_e} = \frac{T}{c\,x_0}\left\{\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}x_a + \frac{1}{2}\frac{m(T_a)^2}{m(\Theta_a)^2}x_a^2 + \frac{1}{3}\left[\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}x_a\right]^3 + \frac{1}{4}\left[\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}x_a\right]^4 + \cdots\right\} = -\frac{T}{c\,x_0}\log\left[1-\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}\right]$$

und daraus

$$\frac{r_a}{r_e} = \left[1-\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)}\right]^{-\frac{T}{c\,x_0}}. \tag{15}$$

Man kann leicht sehen, daß die Lösung (15) auch für kleinere Fehler anwendbar ist. Im Idealfalle fehlerlosen Fadens führt sie zu einer völligen Verdampfung des Drahtmaterials, d. h. zu unendlich großer Glühdauer. Ist nämlich $x_a = 1$, d. h. $m(T_a) = m(\Theta_a)$, so ist nach der Gleichung (15) $\frac{r_a}{r_e} = \infty$ oder $r_e = 0$.

Wird Gleichung (15) in eine binomische Reihe entwickelt, so erhalten wir

$$\frac{r_a - r_e}{r_e} = \frac{T}{c}\frac{m(T_a)}{m(\Theta_a)} + \frac{1}{2!}\frac{T(T+c\,x_a)}{c^2}\frac{m(T_a)^2}{m(\Theta_a)^2} + \cdots \tag{15a}$$

Das erste Glied ist die Lösung (9a′) des § 6.

In der Versuchsabteilung der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G. haben Dr. J. Gold und ich genauere Versuche vorgenommen zur Anwendung der hier angegebenen theoretischen Betrachtungen.

Ujpest bei Budapest, Versuchsabteilung „Tungsram" der Vereinigten Elektrizitäts-A.-G., Juli 1931.

Das Chlorisotop Cl^{39}.

Von **G. Hettner** und **J. Böhme** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1931.)

Mittels eines Echelettegitters mit 142 Furchen/mm wurde die HCl-Oberbande bei 1,76 μ mit großer Dispersion untersucht. Durch diese Messungen wurde die Existenz des Chlorisotops Cl^{39} sichergestellt.

Einleitung. Die HCl-Oberbande bei 1,76 μ ist u. a. im Jahre 1919 von Imes[1]) untersucht worden. Es zeigte sich, daß die einzelnen Linien der Bande von je einer schwächeren Komponente begleitet waren, deren Bedeutung von Kratzer und Loomis[2]) erkannt wurde. Sie stellten nämlich fest, daß die nach längeren Wellen verschobene Komponente dem Isotop des Chlors von der Kernmasse 37 zuzuordnen sei, daß man es also mit zwei sich überlagernden Rotationsschwingungsbanden von HCl^{35} und HCl^{37} zu tun habe. Meyer und Levin[3]) unterzogen 1929 die HCl-Oberbande einer sehr genauen Prüfung; in ihren Kurven sind die in den Imesschen Messungen nur schwach erscheinenden Komponenten als sehr scharf ausgeprägte Nebenmaxima zu erkennen.

Bei einer Untersuchung über die Form und Breite ultraroter Spektrallinien fand H. Becker[4]) bei der Linie (+ 3) der ersten HCl-Oberbande eine Andeutung eines weiteren Nebenmaximums, von dem er vermutete, daß es einem dritten Chlorisotop mit der Kernmasse 39 zuzuschreiben sei. Da die Länge seines Absorptionsrohres (5,1 cm) für eine genauere Untersuchung dieses Nebenmaximums viel zu klein war und die geringe Lichtstärke seines Gitters eine größere spektrale Auflösung nicht erlaubte, wurde vorliegende Arbeit unternommen, um eine Klärung hinsichtlich der Existenz von Cl^{39} herbeizuführen; es sei dabei erwähnt, daß Aston[5]) auf Grund seiner Massenspektrogramme an der Existenz von Cl^{39} zweifelt.

Die Apparatur. Im wesentlichen wurden die einzelnen Teile der H. Beckerschen Apparatur benutzt. Von der Strahlungsquelle, einer 100 Watt-Kinolampe für 30 Volt, wurde das Licht durch einen Hohlspiegel H_1 über einen kleinen Planspiegel auf den Eingangsspalt S_1 eines

[1]) E. S. Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.

[2]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 460, 1920; F. W. Loomis, Astrophys. Journ. **52**, 248, 1920.

[3]) C. F. Meyer u. A. Levin, Phys. Rev. **34**, 44, 1929.

[4]) H. Becker, ZS. f. Phys. **59**, 583, 601, 1930.

[5]) F. W. Aston, Isotope, S. 71. (Deutsche Übersetzung im Verlag Hirzel, Leipzig 1923.)

Gitterspektrometers mit Autokollimation abgebildet. Der Spalt stand in der Brennebene eines Hohlspiegels H_2 ($f = 500$ mm; Durchmesser = 70 mm), der das Licht auf ein Woodsches Echelettegitter G warf. Vom Gitter gelangte das zerlegte Licht wieder auf den Hohlspiegel H_2 und von dort zum Austrittsspalt S_2, der vom Spalt S_1 einen Abstand von 14 mm hatte. Durch einen Hohlspiegel H_3 wurde der Spalt S_2 auf das Meßinstrument R, ein Hettnersches Radiometer abgebildet. Zwischen S_2 und H_3 befand sich ein 31,5 cm langes Absorptionsrohr A (Fig. 1).

Das Echelettegitter hat eine Gitterfläche von 77×63 mm² mit 142,13 Strichen/mm (3610 Striche/inch.), d. h. mit einer Gitterkonstante von $7{,}0358 \cdot 10^{-3}$ mm. Die maximale Intensität, die das Gitter zu liefern vermag, fällt im Spektrum erster Ordnung in das Gebiet bei 3,5 μ, also im Spektrum zweiter Ordnung in das Gebiet bei 1,75 μ. Die theoretische Auflösungsgrenze des Gitters liegt für das Spektrum zweiter Ordnung in

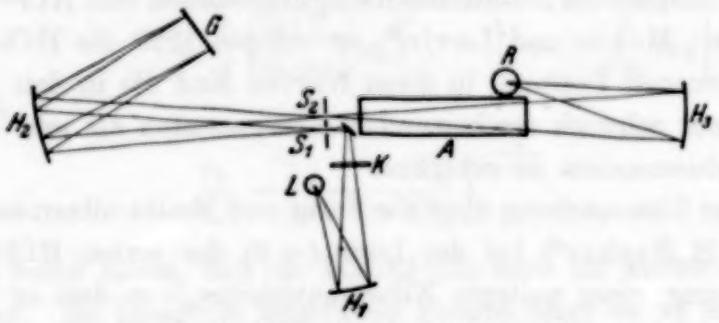


Fig. 1. Schematischer Strahlengang.

der Größenordnung von 1 Å, so daß ein Abstand der Meßpunkte von ungefähr 1 Å der Leistungsfähigkeit des Gitters entsprach.

Das Gittertischchen des Spektrometers konnte durch eine fein einstellbare Teiltrommel (Durchmesser = 70 mm) mittels einer biegsamen Welle vom Beobachtungstisch aus gedreht werden. Die Trommelteilstriche wurden mit Hilfe eines Fernrohres abgelesen. Die Schraube der in 250 Striche geteilten Trommel besaß bei einem Durchmesser von 5 mm eine Ganghöhe von 0,25 mm. Um sie auf ihre Leistungsfähigkeit hin zu prüfen, schlugen wir folgenden Weg ein. Auf das Spektrometertischchen wurde parallel zur Drehachse ein Planspiegel aufgestellt. Durch einen vor dem Spiegel befindlichen zweiten Planspiegel wurde das Bild einer 5,5 m entfernt stehenden, beleuchteten Skale mehrere Male hin und her reflektiert und dann in einem Fernrohr beobachtet. Dadurch erreichten wir, daß bei Drehung um einen Trommelteil (das entspricht einer Drehung des Tischchens um 2,8″) im Fernrohr eine Weiterbewegung der Skale um 0,7 mm statt-

fand. Die Skalenteile als Funktion der Trommelteile aufgetragen ergaben eine gerade Linie, deren Punkte keine systematischen Fehler zeigten.

Das Absorptionsrohr (31,5 cm Länge und 5 cm Durchmesser) wurde aus schwer schmelzbarem Glas von der Firma Schott & Gen., Jena, hergestellt. An den Enden war es durch angeschweißte Glasplatten verschlossen. Die Hähne in den Zuleitungen wurden mit Paraffin gedichtet. Nach der Füllung mit gut getrocknetem HCl wurde es fest in die Apparatur eingebaut. Nach den Messungen mit HCl wurde das Rohr mit trockener Luft gefüllt und die einfallende Strahlung bei der gleichen Lage des Rohres gemessen.

Das mit einem Quarzfenster versehene Radiometer stand auf einer Juliusschen Aufhängung mit Wattedämpfung. Bei einer halben Schwingungsdauer von 11 Sekunden besaß es eine Empfindlichkeit von 12 m Ausschlag bei 1 m Skalenabstand und 1 m Entfernung der Hefnerkerze. Zur Spiegelablesung diente eine von rückwärts sehr hell beleuchtete Mattglasskale.

Die Reinheit der Strahlung konnte durch Einschalten eines 1 mm starken Schottschen BG3-Filterglases geprüft werden, das im Gebiet bei 1,7 μ ungefähr 19% durchläßt, dagegen eine etwa vorhandene Fremdstrahlung aus dem Spektrum dritter Ordnung bei 1,19 μ zu 60% durchläßt. Es wurde festgestellt, daß im Höchstfalle 3% verunreinigende Strahlung vorhanden war. Zur Unterbrechung der Strahlung war zwischen Hohlspiegel H_1 und Planspiegel des Spektrometers eine Klappe K angebracht, die aus einer zwischen zwei dünnen Glasplatten eingeschlossenen Wasserschicht von 2 mm Dicke bestand. Die vordere Glaswand war so weit verlängert, daß sie beim Ziehen der Klappe im Strahlengang blieb, um die Reflexionsverluste annähernd zu kompensieren (vgl. H. Becker, l. c.).

Meßergebnisse. Die Messungen wurden bei einer Spaltbreite von 0,1 mm vorgenommen, was einer spektralen Spaltbreite von 6,8 Å entspricht. Es wurde zuerst die Kurve für HCl aufgenommen, dann für Luft. Der Abstand zweier Punkte ist gleich 0,93 Å, so daß also sieben Punkte auf die Spaltbreite gehen. Fig. 2 zeigt das Ergebnis der Untersuchung. Es handelt sich um die Linien 7 bis 2 auf der kurzwelligen Seite der Bande. Auf der langwelligen Seite der Bande traten infolge der in diesem Gebiet stark zunehmenden Wasserdampfabsorption größere Schwankungen auf. Infolge des festen Einbaues des Rohres vergingen nämlich zwischen den Messungen mit und ohne HCl mindestens mehrere Stunden, in denen sich der Wasserdampfgehalt des Zimmers ändern kann. Der Isotopeneffekt ist aber an den gemessenen sechs Linien sehr deutlich zu sehen. Die Äquidistanz

der Komponenten zur Hauptlinie innerhalb einer Fehlergrenze von ± 1 Å ist sichergestellt.

In der Tabelle 1 sind die beobachteten Wellenlängen der Maxima bzw. Nebenmaxima in μ angegeben, und zwar sind sie bezogen auf die Wellenlänge der Linie 7, die aus der Arbeit von Meyer und Levin (l. c.) entnommen wurde. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den von Meyer und Levin angegebenen Werten (Tabelle 2), so daß es ziemlich

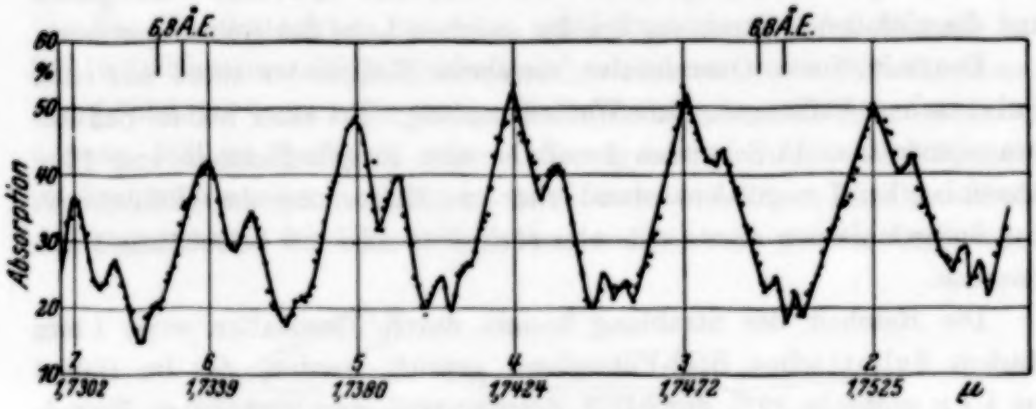


Fig. 2. HCl-Oberbande (kurzwellige Seite).

gleichgültig war, welche der Meyerschen und Levinschen Linien zum Ausgangspunkt gewählt wurde.

Tabelle 1.

Linie	Cl^{35}	Cl^{37}	Cl^{39}	$\Delta\lambda$ Cl^{37} Å	$\Delta\lambda$ Cl^{39} Å
7.	(1,7302)	1,7314	1,732 55	12,0	23,5
6.	1,7339	1,7351	1,736 45	12,0	25,5
5.	1,7380	1,7392	1,740 35	12,0	23,5
4.	1,7424	1,74365	1,744 85	12,5	24,5
3.	1,7472	1,7484	1,749 75	12,0	25,5
2.	1,7525	1,75375	1,754 95	12,5	24,5

Tabelle 2.

(Wellenlängen in μ von Meyer und Levin.)

Linie	Cl^{35}	Cl^{37}	$\Delta\lambda$ Cl^{37} Å
7.	1,7302	1,7315	13,0
6.	1,733 85	1,7351	12,5
5.	1,7380	1,7392	12,0
4.	1,7424	1,7436	12,0
3.	1,7473	1,7484	11,0
2.	1,7525	1,7538	13,0

Nach der Theorie ist für Cl^{37} ein Abstand von $\Delta\lambda = 13{,}54$ Å bzw. $\Delta\nu = 4{,}36\ cm^{-1}$, für Cl^{39} ein Abstand von $\Delta\lambda = 25{,}7$ Å bzw. $\Delta\nu = 8{,}29\ cm^{-1}$ von der Hauptlinie zu erwarten. Für Cl^{37} wurden aber, wie auch schon aus den Messungen von Meyer und Levin (l. c.) hervorging, kleinere Werte gefunden, nämlich 12 ± 1 Å, ebenso für Cl^{39}. Diese Erscheinung ist wohl darauf zurückzuführen, daß durch den steilen Abfall der Kurve das betreffende Maximum der überlagernden Rotationsschwingungsbande zum Hauptmaximum herangezogen wird.

Während die vorstehende Untersuchung im Gange war, erschienen zwei Arbeiten über den Astigmatismus bei Spiegelspektrometern von Czerny und Turner[1]) bzw. Czerny und V. Plettig[2]). Hiernach schien es wünschenswert, von der oben erwähnten Autokollimationsmethode abzugehen, um dafür mit einem zweiarmigen Spektrometer mit zwei Hohlspiegeln zu arbeiten. Jedoch waren auch bei Autokollimation keine allzu großen astigmatischen Fehler zu erwarten. Für den Querschnitt des Strahlenbündels im Spektrometer ist nämlich die Fläche des Gitters von 77×63 mm² maßgebend; das Öffnungsverhältnis des Hohlspiegels war bei einer Brennweite $f = 500$ mm nur ungefähr 1 : 6. Fig. 3 zeigt den neuen Strahlengang.

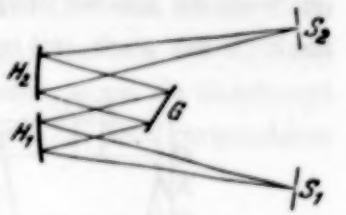


Fig. 3.
Strahlengang im zweiarmigen Spektrometer.

Nach Einbau dieses Spektrometers in die Apparatur wurde ein Teil der Kurve noch einmal gemessen, wieder zuerst mit HCl im Strahlengang, dann mit Luft. Die Hohlspiegel H_1 und H_2 hatten eine Brennweite von 450 mm bei einem Durchmesser von 100 mm. Die spektrale Spaltbreite war daher etwas größer als bei dem zuerst benutzten Spektrometer. Bei einer Spaltöffnung von 0,1 mm betrug die spektrale Breite 7,5 Å. Der Abstand zweier Meßpunkte war 0,91 Å.

Fig. 4 zeigt das Ergebnis dieser Meßreihe; im Vergleich zu Fig. 2 ist eine Verbesserung der Auflösung ersichtlich. Aus dieser Kurve erhält man für die Abstände der Isotopenkomponenten folgende Werte (Tabelle 3).

Auf Grund der vorliegenden Kurven ist wohl an der Existenz von Cl^{39} nicht mehr zu zweifeln. Man könnte daran denken, das fragliche Nebenmaximum einem von dem Schwingungszustand 1 ausgehenden Quantensprung, also $1 \to 3$, zuzuordnen, jedoch hat man bisher bei Zimmertemperatur nur bei der 3,4 μ-Bande ganz schwache Andeutungen eines vom Zustand 1 ausgehenden Quantensprunges, nämlich $1 \to 2$, gefunden. Das

[1]) M. Czerny u. A. F. Turner, ZS. f. Phys. **61**, 792, 1930.
[2]) M. Czerny u. V. Plettig, ZS. f. Phys. **63**, 590, 1930.

Tabelle 3.

Linie	Cl^{35}	Cl^{37}	Cl^{39}	$\Delta\lambda$ Cl^{37} Å	$\Delta\lambda$ Cl^{39} Å
5.	1,7380	1,7392	1,740 35	12,0	23,5
4.	1,742 35	1,7436	1,7448	12,5	24,5
3.	1,7471	1,748 35	1,749 55	12,5	24,5
2.	1,7524	1,753 65	1,754 85	12,5	24,5

intensivere Auftreten solcher Linien ist nur bei höherer Temperatur möglich[1]). Außerdem hat H. Becker (l. c.) bereits ausgerechnet, daß die in Frage kommenden Linien an ganz anderen Stellen liegen würden.

An den Linien 5, 4, 3 und 2 ist hinter der zweiten Komponente noch ein weiteres kleines Maximum zu sehen, das wir aller Wahrscheinlichkeit nach, wenn auch mit großer Vorsicht, einem Chlorisotop Cl^{40} zugehörig

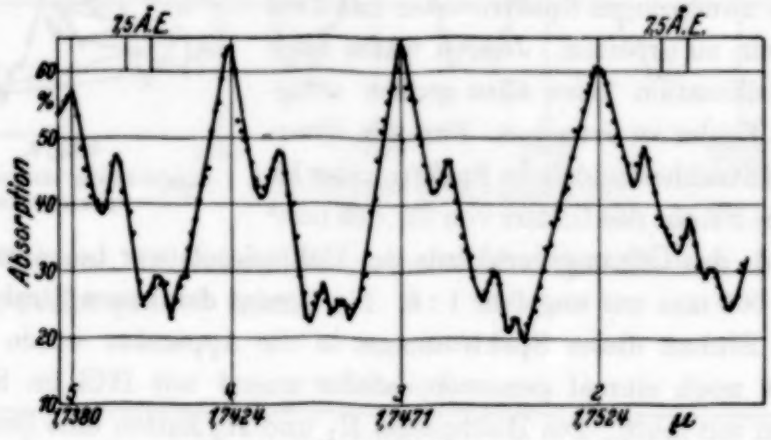


Fig. 4. HCl-Oberbande (kurzwellige Seite).

deuten möchten, da es mit dem aus der Theorie berechneten Wert von $\Delta\lambda = 31{,}30$ Å bzw. $\Delta\nu = 10{,}10\ cm^{-1}$ sehr genau übereinstimmt.

Eine Überlagerung aus dem Spektrum dritter Ordnung, wo sich ja bei 1,19 μ die zweite HCl-Oberschwingung befindet, halten wir in Anbetracht des nur 31,5 cm langen Absorptionsrohres und einer Verunreinigung kleiner als 3% für nicht möglich. Schaefer und Thomas[2]) benutzten zur Auffindung der sehr schwachen zweiten Oberbande bereits ein 1 m langes Absorptionsrohr.

Ein anderer Einwand, der gegen die Existenz der kleinen Nebenmaxima angeführt werden könnte, würde sich auf die Güte des verwendeten Gitters beziehen. Bei Echelettegittern sind meistens störende Geister zu erwarten,

[1]) W. F. Colby, C. F. Meyer u. D. W. Bronk, Astrophys. Journ. **57**, 7, 1923; W. F. Colby, Astrophys. Journ. **58**, 303, 1923.

[2]) Cl. Schaefer u. M. Thomas, ZS. f. Phys. **12**, 330, 1920.

die eine Reihe von Spektrallinien vortäuschen können. Daher wurde das Gitter mit Hilfe einer Hg-Lampe unter Beobachtung der grünen Hg-Linie untersucht. Es zeigten sich bei den intensiveren Spektren, also 5. bis 7. Ordnung, symmetrisch zu den Hauptlinien schwache Geister, deren Intensitäten aber höchstens 1% der Hauptlinie betrugen. Der Abstand der intensiveren Geister von den Hauptlinien im Spektrum zweiter Ordnung war, umgerechnet auf das in Frage kommende Wellenlängenintervall, ungefähr 42 Å. Diese Entfernung ist aber weitaus größer als die der beobachteten Nebenmaxima an der HCl-Oberbande; die Nebenmaxima etwa der nächstfolgenden Hauptlinie zuzuordnen, ist nicht möglich, weil bei dieser Zuordnung sich keine konstanten Abstände ergeben. Diese Abstände wachsen nämlich für Cl^{37} von 26 bis 41 Å, für Cl^{39} von 15 bis 27 Å. Außerdem ist noch zu sagen, daß H. Becker die Andeutung des Cl^{39} mit einem normalen optischen Gitter fand, dessen Geister, wenn sie überhaupt vorhanden waren, sicherlich nicht die gleiche Lage wie bei dem verwendeten Echelettegitter hatten.

Anmerkung bei der Korrektur: M. Ashley und J. A. Jenkins[1]) zweifeln auf Grund von Aufnahmen im Bandenspektrum des AgCl-Dampfes an der Existenz von Cl^{39}. Bevor nicht eine genauere Mitteilung vorliegt, ist es nicht möglich, hierzu Stellung zu nehmen, jedoch halten wir eine Täuschung bei unserer Untersuchung für ausgeschlossen.

Zum Schluß haben wir noch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken, mit deren Unterstützung das Echelettegitter von Wood gekauft werden konnte.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Reichstagsufer 7/8.

[1]) Phys. Rev. **37**, 1712, 1931.

Ist der Sperrschichtphotoeffekt ein Hallwachseffekt?

Von **Eligio Perucca** und **Romolo Deaglio** in Turin.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1931.)

1. Unter geeigneten Bedingungen ist es uns gelungen, eine Sättigung in der Leerlaufspannung von Sperrschichtphotozellen nachzuweisen. — 2. Die Erscheinungen in den Sperrschichtphotozellen können auf einen echten Hallwachseffekt zurückgeführt werden. — 3. Metallische gleichrichtende Kontakte (nach Rohmann, Pélabon) haben uns keinen Photostrom geliefert.

Betrachten wir eine Langesche Photozelle, welche z. B. aus Mutterkupfer-Oxydul-Gegenelektrode besteht (Fig. 1).

Eine sorgfältige Untersuchung von Schottky[1]) führt zur Lokalisierung des photoelektrischen Effektes an der Oberfläche Mutterkupfer-Oxydul; hier befindet sich die Sperrschicht von submikroskopischer Dicke, worin, ebenfalls nach Schottky, die gleichrichtende Wirkung der Zelle und fast ihr ganzer innerer Widerstand lokalisiert ist.

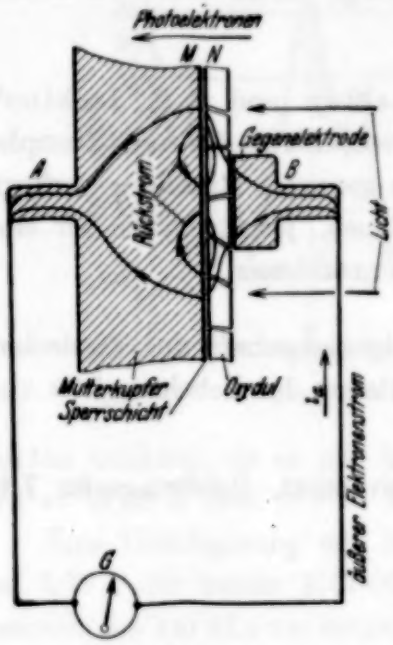


Fig. 1.

Bezüglich der Natur des photoelektrischen Effektes ist Lange geneigt, anzunehmen, daß es sich um ein Analogon des Hallwachseffektes handelt; doch besteht dieser in seiner einfachsten Form in einem Austritt von Elektronen aus dem Leiter in das Vakuum. Dagegen müßte der Langesche Effekt in einem Austritt von Photoelektronen aus dem Kupferoxydul in die Sperrschicht bestehen; nur der Teil der Photoelektronen, der das Mutterkupfer erreicht, kann den beobachteten äußeren Photostrom darstellen.

von Auwers und Kerschbaum[2]) nehmen eine Einwirkung des Lichtes auf die Elektronen an, welche einen Strom von Elektrizität bildet. Diese Annahme könnte man als mit der von Lange übereinstimmend betrachten, aber diese Forscher gehen sogar noch weiter und nehmen an, daß der Photostrom der einfallenden Lichtmenge Q proportional, und ferner in weiten Grenzen vom Widerstande des Stromkreises unabhängig sein muß.

[1]) W. Schottky, Phys. ZS. **31**, 913, 1930.

[2]) O. von Auwers u. H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **7**, 129, 1930.

In der Tat identifizieren diese Physiker den Kurzschlußstrom i_k, welchen man im äußeren Kreise AGB (Fig. 1) mit gegenüber dem Widerstand der Zelle unbeträchtlichem Widerstand r_a erhält, mit dem inneren Rückstrom i_{ir}, welcher unter der Einwirkung derselben Belichtung zum Kupferoxydul im Innern der Zelle zurückkehrt, wenn der äußere Strom Null ist (äußerer Widerstand r_a unendlich groß).

In diesem letzteren Falle gibt die direkte Messung an der Zelle eine scheinbar photoelektromotorische Kraft, welche wir mit e_∞ bezeichnen, und nach diesen Forschern Leerlaufspannung nennen werden.

Die Verfasser berechnen nun zwar den inneren Rückwiderstand r_{ir} in der Zelle nach der Formel $r_{ir} = \frac{e_\infty}{i_k}$, und die Tatsache, daß $\frac{e_\infty}{i_k}$ eine abfallende Funktion von i_k, daher von der Belichtung l ist, gibt sogar nach ihnen den Beweis, daß die photoelektrische Zelle der Sitz eines inneren Rückstromes ist; e_∞ würde den Ohmschen Spannungsabfall des Stromes i_k längs des Widerstandes r_{ir} darstellen.

Zum Schluß würde, wenn wir die Ideen dieser Herren recht verstanden haben, der photoelektrische Strom i_k unabhängig vom Widerstande des Kreises sein, längs dessen er dahinfließt; ganz gleich, ob dieser Kreis nur die wenigen Ohm des äußeren Widerstandes des Galvanometers G hat, oder ob er aus dem inneren Rückwiderstand r_{ir} von ungefähr 1000 Ω besteht.

Übrigens kennen wir recht wohl experimentelle Vorrichtungen, bei denen man thermoionische oder photoelektrische Ströme erhält, welche in weiten Grenzen unabhängig vom Kreiswiderstande sind; außerdem ist es ganz natürlich, daß ein photoelektrischer innerer Rückstrom vorhanden ist; dieser fließt hauptsächlich in den oberflächlichen Teilen der Sperrschicht, wo das Licht der Gegenelektrode wegen nicht hinkommt.

Doch scheint es uns nicht, daß die elegante Deduktion der Herren von Auwers und Kerschbaum über das Vorhandensein des Rückstromes durch eine befriedigende quantitative Bestätigung gestützt wird.

Zu diesem Zwecke ist aber die Zellencharakteristik $i = i(e)$ nicht sehr deutlich; viel vorteilhafter ist die Berücksichtigung der Charakteristik $r = r(e)$.

Dadurch erkennt man, daß die Werte von $r_{ir} = \frac{e_\infty}{i_k}$ aus den Kurven der Fig. 15 der Arbeit von v. Auwers und Kerschbaum einer Charakteristik $r = r(e)$ eines Gleichrichters entsprechen, in welchen r von 1880

bis 990 Ω variiert, wenn die eingeschaltete elektromotorische Kraft von $e = 0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Volt bis $e = 2{,}70 \cdot 10^{-3}$ variiert.

Aus keiner der von diesen Verfassern veröffentlichten Daten kann man ableiten, daß die benutzten Gleichrichter eine so ungeheure Steilheit der Charakteristik $r = r(e)$ haben.

Da war ein direkter Versuch erforderlich.

Zuerst hat uns dieser Versuch zahlreiche Fälle von Gleichrichtern[1]) geliefert, welche ebenso große Werte von e_∞ und i_k wie die von v. Auwers und Kerschbaum gefundenen, ergaben, aber das Verhältnis $\frac{e_\infty}{i_k}$ veränderte sich äußerst wenig mit der Belichtungsstärke.

Nach der in zwei kurzen Notizen enthaltenen Erörterung von Perucca und Deaglio und von v. Auwers und Kerschbaum[2]), schien es, daß sich alles auf den Einfluß der verschiedenen Steilheit der Charakteristik $r = r(e)$ an der Stelle $e = 0$ zurückführen ließ.

Dagegen haben weitere Versuche auch uns den verschiedenen Verlauf der Funktionen $i_k = i_k(l)$ und $e_\infty = e_\infty(l)$ erschlossen, und es hat sich nicht ein so einfacher Zusammenhang zwischen der Krümmung der Linie $e_\infty = e_\infty(l)$ und der Steilheit $\left(\frac{dr}{de}\right)_{e=0}$ ergeben, wie wir es erwartet hatten. Außerdem deckt sich die Linie

$$r_{ir} = \frac{e_\infty}{i_k}$$

keineswegs mit der Linie $r = r(e)$ des dunklen Gleichrichters; z. B. stellt die Fig. 2 die Linien $i_k = i_k(l)$; $e_\infty = e_\infty(l)$; $r = r(e)$; $r_{ir} = \frac{e_\infty}{i_k} = r_{ir}(e_\infty)$ für ein und dieselbe Zelle dar.

Es ist zu bemerken, daß in der Tat

$$\lim_{e_\infty = 0} r_{ir} = 900 \text{ (ungefähr)}$$

war, während in der Charakteristik $r = r(e)$

$$\lim_{e=0} r = 1680$$

war. Die Ordinaten der Linie $r_{ir} = \frac{e_\infty}{i_k}$ sind deshalb mit 16,8 : 9 multipliziert worden, damit die beiden Kurven von demselben Punkte A ausgehen.

---

[1]) Viele Kupfer-Kupferoxydul-Platten sind uns freundlichst von der Firma Compagnia Italiana Westinghouse in Turin überlassen worden, wofür wir derselben herzlich danken.

[2]) Ann. d. Phys. **10**, 257, 262, 1931.

Die Notwendigkeit einer solchen Veränderung im Maßstab ist leicht zu verstehen; und das Verhältnis 16,8 : 9 ist keine allgemeine Konstante; in einer anderen Zelle war dieses Verhältnis $\frac{10}{16} < 1$.

Doch sind in beiden Fällen die Linien $r_{ir} = r_{ir}(e_\infty)$ und $r = r(e)$ ganz verschieden; die Steilheit der Kurve $r = r(e)$ ist bei weitem geringer. Wir glauben nicht, daß diese Nichtübereinstimmung auf eine Einwirkung des Lichtes auf den Widerstand der Zelle zurückgeführt werden kann;

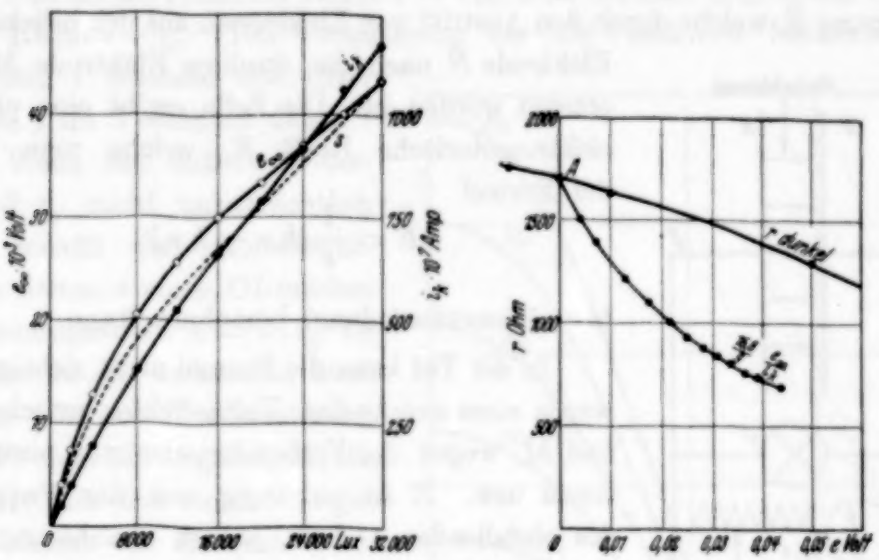


Fig. 2.

man muß bedenken, daß r_{ir} hauptsächlich der Widerstand der nicht belichteten Teile der Sperrschicht ist.

Andererseits kann die von uns vorgeschlagene Annahme[1]) die verschiedene Form der Linien $e_\infty = e_\infty(l)$, $i_k = i_k(l)$ erklären, sie erfordert aber eine enge Beziehung zwischen der Steilheit der Linie $r = r(e)$ und dem inneren photoelektrischen Effekt des Oxyduls (und vielleicht der Sperrschicht).

Wenn man auch diese Beziehung nicht ausschließen kann, so scheint doch die Hypothese eine ziemlich gezwungene zu sein. Überdies haben einige Messungen über Sperrschichtselenphotozellen[2]) einen so klaren Beweis von der Existenz einer Sättigung von e_∞ mit zunehmender Belichtung l[3]) erbracht, daß wir das Problem von einem ganz anderen Gesichtspunkte betrachten wollen.

[1]) E. Perucca u. R. Deaglio, Ann. d. Phys. **10**, 259, 1931.
[2]) Sie sind von der Firma S. A. F., Nürnberg, geliefert.
[3]) R. Deaglio, Atti di Torino **66**, Heft 14a, 1931.

Wenn der Langesche Effekt als ein echter Hallwachseffekt an der Oberfläche Oxydul-Sperrschicht betrachtet werden kann, welche Erscheinungen können wir dann voraussehen?

Betrachten wir eine Langesche Zelle, wo man den Rückstrom als beseitigt ansehen kann ($r_{ir} = \infty$), und nehmen wir an, daß sie das Analogon einer gewöhnlichen Hallwachszelle sei (Fig. 3). Das Vakuum zwischen M und N entspreche der Sperrschicht.

Wenn der äußere Kreis offen ist, zeigt ein Elektrometer C eine Spannung E, welche durch den Austritt von Elektronen aus der belichteten Elektrode N nach der dunklen Elektrode M hin erzeugt worden ist. Die Zelle ergibt eine photoelektromotorische Kraft E, welche man nach der Formel

$$E = \frac{1}{\varepsilon}(h\nu - h\nu_0)$$

(ε = Elementarladung) berechnen kann.

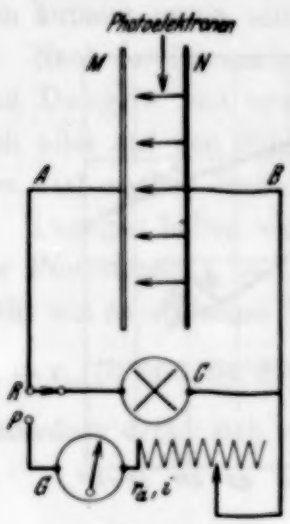


Fig. 3.

In der Tat kann die Formel nicht richtig sein wegen eines eventuellen Voltaeffektes zwischen N und M, wegen des Vorhandenseins von positiven Ionen usw. E ist abhängig von der Frequenz des einfallenden Lichtes, jedoch unabhängig von der Belichtungsstärke. Allgemeiner ist E in nichtmonochromatischem Licht von konstanter Farbe eine Funktion der Frequenzen des einfallenden Lichtes; es gilt noch die Unabhängigkeit von der Belichtungsstärke.

Schließen wir nun die Zelle über einen äußeren Kreis $ARPGB$ (Fig. 3) mit dem Widerstand r_a, so erhält man einen Photostrom i, und wenn der ganze aus N austretende Elektronenstrom in diesen äußeren Kreis eingeleitet wird, beobachtet man einen Sättigungsphotostrom $i_{\text{Satt.}}$, welcher der auf N einwirkenden Lichtmenge proportional ist. Bei gleich belichteter Oberfläche S ist $i_{\text{Satt.}}$ der Beleuchtung l proportional.

Wenn man aber in den äußeren Kreis $ARPGB$ eine Gegenspannung e einschaltet (z. B. durch ein Potentiometer), so erhält man einen Photostrom i, welcher nur ein Teil von $i_{\text{Satt.}}$ ist. Wenn e von Null bis E zunimmt, fällt i von $i_{\text{Satt.}}$ bis Null ab.

Nun kann die Gegenspannung e auch einfach der Ohmsche Spannungsabfall sein, welchen derselbe Photostrom i in dem äußeren Widerstand r_a erzeugt.

Wenn die Zelle durch einen äußeren Kreis mit verschwindendem Widerstand geschlossen ist, schafft der gesamte Photostrom i_k einen verschwindenden Ohmschen Spannungsabfall; wenn die Zelle einen geeigneten Bau hat, dürfen wir i_k mit $i_{\text{Satt.}}$ identifizieren; allgemeiner ist i_k ein wenig kleiner als $i_{\text{Satt.}}$, aber man kann noch annehmen, i_k sei l proportional:

$$i_k = c \,.\, l.$$

Nun ist die Form der Kurve $i = i\,(e)$ wohl bekannt (Fig. 4, aus Werten von Ramsauer). Bei Veränderung der als Parameter benutzten Belichtung l wachsen die Ordinaten i im Verhältnis dazu.

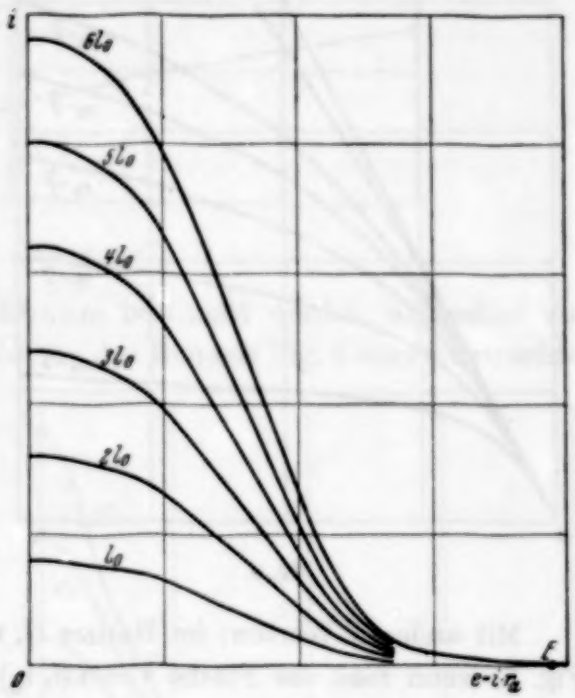


Fig. 4.

Wenn der äußere Widerstand r_a nicht unbeträchtlich ist, schafft der photoelektrische Strom i einen Ohmschen Spannungsabfall $e = i \,.\, r_a$ (B positiv zu A); so können nicht mehr alle aus N austretenden Elektronen bis M gelangen; die Elektronen mit einer Energie, die kleiner als die dem Werte $e = i \,.\, r_a$ entsprechende ist, müssen nach N zurückkehren.

Nur wenn l genügend klein ist, so ist der Spannungsabfall $e = i \,.\, r_a$ noch gegenüber E unbeträchtlich, und ist noch mit großer Annäherung: $i = i_k = c \,.\, l$.

Andererseits kann der Ohmsche Spannungsabfall $e = i \,.\, r_a$ mit zunehmender Belichtungsstärke nur asymptotisch den Grenzwert E erreichen.

Also ist i bei einem gewissen Wert von r_a eine wachsende Funktion der Belichtung l, die als asymptotische Grenze den Wert i_∞ hat, welcher aus der Formel

$$i_\infty \,.\, r_a = E$$

hervorgeht.

Wenn man r_a als Parameter annimmt, der eine Kurve von der anderen unterscheidet, hat man die Kurven von Fig. 5.

Alle diese Kurven gehen vom Ursprungspunkte 0 mit gleicher Steilheit aus:

$$\frac{di}{dl} = \frac{di_k}{dl} = c.$$

Mit Abnahme von r_a hat die Anfangsstrecke der Kurve das Bestreben, sich mit der geraden Linie $i_k = c \,.\, l$ bis zu Werten von l zu vereinigen, die um so viel höher sind, als r_a geringer ist.

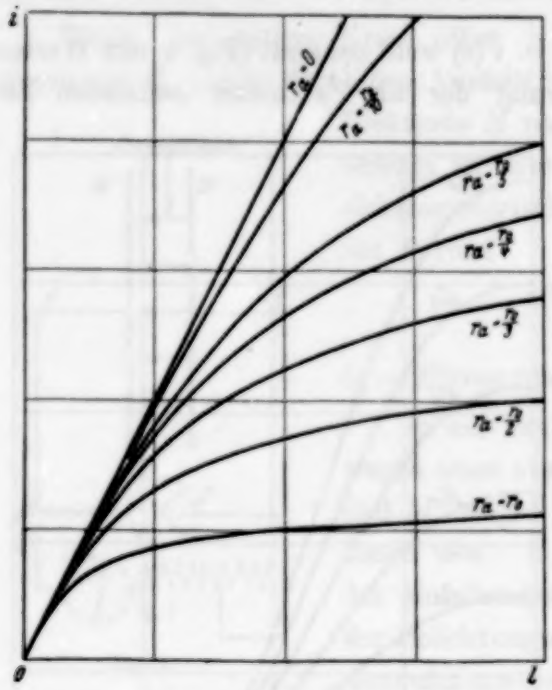


Fig. 5.

Wenn man noch r_a als Parameter annimmt, verlaufen die Kurven $e = e\,(l)$, wo $e = i \,.\, r_a$, gemäß Fig. 6. Der gemeinsame asymptotische Wert aller Ordinaten ist E.

Endlich ergibt die Funktion $i = i\,(l, r_a)$ auch ein anderes Kurvenbündel, wenn man als Parameter l und als Abszisse r_a annimmt. Dies Kurvenbündel erhält man von dem in Fig. 4, durch eine geeignete Veränderung der Variablen auf der Abszissenachse; es hat die in Fig. 7 angebene Form.

Mit anderen Worten: im Raume (l, r_a, i) erhält man die Kurven von Fig. 5, wenn man die Fläche $i = i\,(l, r_a)$ mit zur Achse der r_a normalen Ebenen durchschneidet; die Kurven von Fig. 7 bekommt man dagegen, wenn man dieselbe Fläche mit zur Achse der l normalen Ebenen durchschneidet.

Die Kurven von Fig. 7, bei hohen Werten von l, verlaufen schon von kleinen Werten von r_a an, als gleichseitige Hyperbeln

$$i = \frac{K\,(l)}{R_0 + r_a},$$

d. h. man kann nicht das Funktionieren der photoelektrischen Zelle von dem eines Elements mit der elektromotorischen Kraft $K\,(l)$ und dem inneren Widerstand R_0 unterscheiden.

Erst bei schwachen Belichtungen sind die Kurven von Fig. 7 ziemlich von Hyperbeln verschieden, auch wenn r_a nicht ganz klein ist.

Aus Vorstehendem geht sogleich hervor, daß die beiden Kurven $e_\infty = e_\infty(l)$; $i_k = i_k(l)$ der Leerlaufspannung und des Kurzschlußstromes,

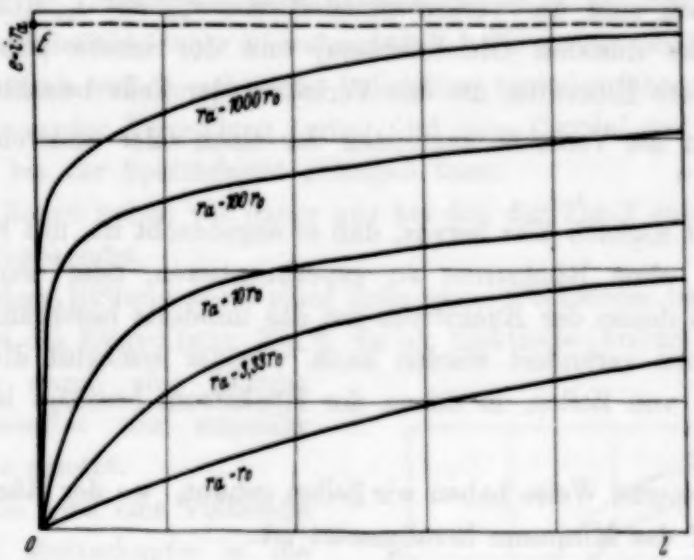


Fig. 6.

die von v. Auwers und Kerschbaum bestimmt werden, abgesehen von dem Maßstab, als zwei extreme Kurven des Bündels Fig. 5 oder 6 betrachtet werden können; die angewandte höchste Belichtungsstärke genügt schon, um die Krümmung der Kurve $i = i(l)$ im Falle eines beträchtlichen Wertes von r_a ($r_a = r_{ir} = \sim 1000\,\Omega$) zu erreichen, doch nicht in dem Falle, wo die Zelle über dem Galvanometer kurzgeschlossen ist (r_a = sehr wenige Ohm).

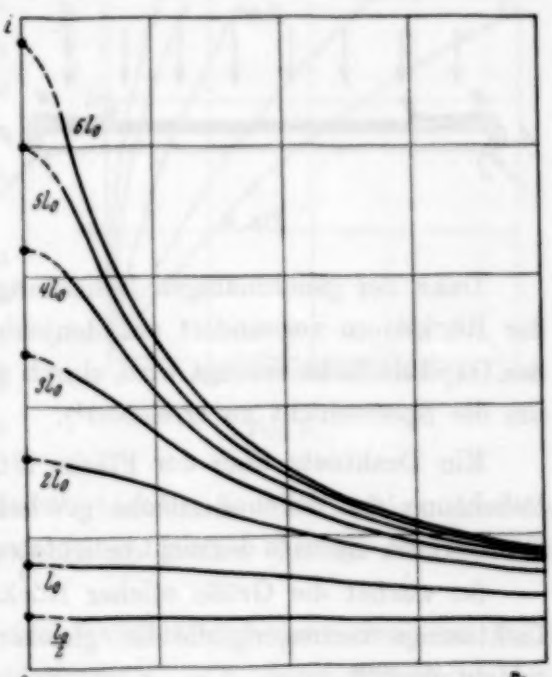


Fig. 7.

Man kann also sagen: v. Auwers und Kerschbaum halten dafür, daß $e_\infty = r_{ir} \cdot i_{ir}$ nicht der Belichtungsstärke proportional ist, denn r_{ir} ist nicht konstant, während sich i_{ir} (Intensität des Rückstromes) immer mit i_k identifizieren läßt und daher der Belichtungsstärke l proportional ist. In der neuen Auffassung ist es i_{ir}, das nicht l proportional ist, während r_{ir}, wenn

auch nur in erster Annäherung, als konstant angenommen werden kann.

Natürlich sind die Veränderlichkeit von r_{ir} mit i_{ir} [Charakteristik $r = r(e)$ des dunklen Gleichrichters] und der innere photoelektrische Effekt weitere Elemente, die das Verhalten der Zelle beeinflussen.

Können die Versuche zugunsten der einen oder anderen Auffassung entscheiden?

Es geht sogleich klar hervor, daß es angebracht ist, mit Sperrschichtphotozellen ohne Rückstrom zu experimentieren, oder wenigstens mit solchen, bei denen der Rückstrom auf das mindeste beschränkt wird und nach Belieben verändert werden kann. Leider erscheint die praktische Herstellung von Zellen, in denen der Rückstrom beseitigt ist, durchaus nicht leicht.

Auf zweierlei Weise haben wir Zellen gebaut, wo der Rückstrom vermutlich auf das Minimum herabgesetzt ist.

In der ersten Weise wurde eine Mutterkupfer-Oxydulscheibe an den Rändern längs eines Ringes $ABCD$ auf ungefähr 6 mm Breite (Fig. 8) lackiert. Die Lackschicht S ist isolierend, durchsichtig, dünn.

Fig. 8.

Auf die Oxydulfläche ist eine dünne gleichmäßige Schicht Gold kathodisch aufgespritzt. An den Enden AD der Scheibe ist die Vergoldung dicker und bildet die Elektrode (Anode) der photoelektrischen Zelle.

Dank der gleichmäßigen Belichtung auf der ganzen Fläche MN wird der Rückstrom vermindert auf denjenigen, der durch die Inhomogenität der Oxydulschicht erzeugt wird, durch die das Licht hindurchfließen muß, um die Sperrschicht zu erreichen[1]).

Ein Drahtnetz über der Fläche BC, wodurch eine diskontinuierliche Belichtung der Zellenoberfläche geschaffen wird, erzeugt die zahlreichen Rückströme, die sie in der nicht belichteten Zone der Sperrschicht lokalisieren.

So wächst die Größe solcher Rückströme, aber gleichzeitig wird die Lichtmenge verringert, die bei gleicher Belichtungsstärke in die Sperrschicht einfällt.

---

[1]) Eine Zelle mit Vorderwandeffekt, die auf einer Fläche eines Monokristalls von Kupferoxydul hergestellt ist, wäre das ideale; jedoch läßt sie sich wohl realisieren?

Von so gebildeten Zellen haben wir keine starken Kurzschlußströme i_k und Leerlaufspannungen e_∞ erhalten können. Die Charakteristik $r = r(e)$ dieser Zellen im Dunkeln ist ganz normal, und es findet sich keine Spur von Vorderwandeffekt, daher ist wahrscheinlich die geringe photoelektrische Ausbeute einfach auf die schwache Belichtung zurückzuführen, die durch die beiden von der Vergoldung (grün) und vom Oxydul (rot) gebildeten Filter noch bis zur Sperrschicht gelangen kann.

Solche Zellen haben wir daher nur bei den der Fig. 7 entsprechenden Messungen verwendet.

Die andere Bildungsweise einer Zelle ohne Rückstrom besteht darin, daß man bei der Einrichtung, Fig. 8. die als Elektrode (Anode) fungierende Goldschicht durch eine Lösung von Kupfersulfat von ungefähr 2 mm Dicke ersetzt.

Die Zelle wird eine Voltazelle (0,030 Volt; Mutterkupfer ist die Anode). Das Licht ruft außer einem Langeschen Effekt auch einen starken Becquereleffekt hervor; die Zelle eignet sich nicht zur Messung von i_i, da sie sich polarisiert; man muß sich auf die Bestimmung von e_∞ beschränken. Gleichwohl sind die erhaltenen Resultate sehr bedeutend.

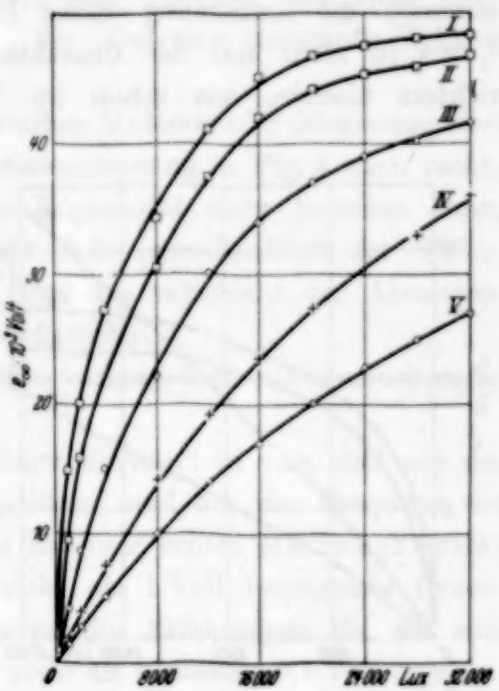


Fig. 9.

In Fig. 9 gibt die Kurve I den Langeschen Effekt $e_\infty = e_\infty(I)$ in solchen Elektrolytzellen; die Kurve II gibt den Langeschen Effekt $e_\infty = e_\infty(I)$, wenn vor der Zelle ein dichtes Drahtnetz angebracht ist.

Die Kurven I, II, bei denen das Vorhandensein eines Sättigungswertes von e_∞ klar ersichtlich ist, entsprechen im großen Ganzen zwei Kurven des Bündels in Fig. 6.

Die Übereinstimmung kann keine vollständige sein, denn im Falle der Kurve II ist wohl der Rückwiderstand $r_{ir} = r_a$ durch künstliche Vermehrung der dem Rückstrom möglichen Wege vermindert worden, aber ebenfalls, und bedeutend, die Gesamtmenge des in die Sperrschicht einfallenden Lichtes.

Endlich kann die Kurve I nicht der Grenzkurve ($r_a = \infty$) des Bündels Fig. 6 entsprechen, denn aus schon für die vergoldete Zelle angeführten Gründen ist der Rückstrom aufs mindeste beschränkt, jedoch keinesfalls Null geworden. Das verwendete Drahtnetz verringerte die Lichtmenge bis auf 60%; dies wird auch durch das Verhältnis $\frac{e_{\infty\,II}}{e_{\infty\,I}}$ bei schwachen Belichtungen gezeigt, aber die Grenzspannung $(e_{\infty\,II})_{l=\infty}$ beträgt noch 96% der Grenzspannung $(e_{\infty\,I})_{l=\infty}$.

Dieselbe Kupferoxydulplatte hat auch zu folgenden Versuchen gedient: Nach Entfernung des Elektrolyten und nach Ersatz der Anode durch ein Messingnetz, welches die Oberfläche AB des Oxyduls berührt, hat man die experimentelle Kurve III $e_\infty = e_\infty\,(l)$ bestimmt. [Gewöhnlich stimmen die Krümmung dieser Linie und die fast geradlinige Linie $i_k = i_k\,(l)$ nicht mit der Charakteristik $r = r\,(e)$ des dunklen Gleichrichters überein, wie schon im Versuch von Fig. 2.]

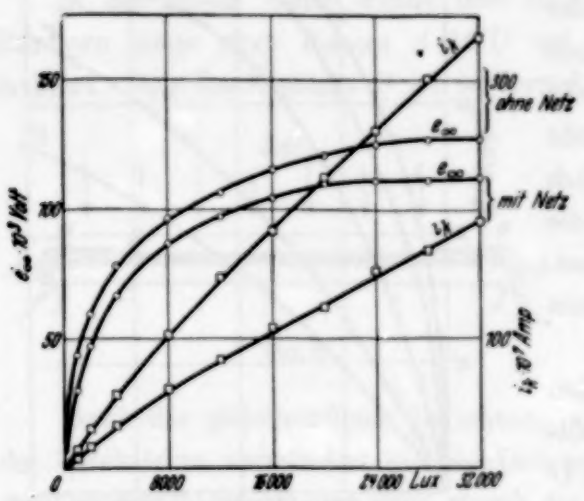


Fig. 10.

Durch Anbringung eines zweiten Drahtnetzes vor der Zelle, welches den Rückwiderstand (wenngleich auf Kosten eines anderen Teiles der Gesamtlichtmenge) verringert, hat man die Kurve IV erhalten.

Mittels eines dritten Netzes erhielt man die Kurve V.

Man erhält ein fortschreitendes Geradewerden der Kurve mit abnehmendem Rückwiderstand $r_a = r_{ir}$.

Das Vorkommen einer Sättigung in der Leerlaufspannung und dieses sukzessive Geradewerden der Kurve $e_\infty = e_\infty\,(l)$ sind nach unserer Meinung gute Stützen für die aufgestellte Arbeitshypothese.

In Fig. 10 geben wir die Resultate wieder, welche wir mit einer Sperrschichtselenphotozelle erhalten haben.

In dieser Zelle ist der Rückstrom nicht beseitigt. Die Leerlaufspannung e_∞ nähert sich ihrem Sättigungswert ganz eng an; i_k ist noch fast genau der Belichtung l proportional. Nach Anbringung eines

das Licht bis auf 60% reduzierenden Drahtnetzes vor der Zelle erhält man:

$$\frac{i_{k\,\mathrm{II}}}{i_{k\,\mathrm{I}}} = 0{,}60,$$

während $\left(\frac{e_{\infty\,\mathrm{II}}}{e_{\infty\,\mathrm{I}}}\right)_{t=\infty}$ noch 90% erreicht.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit unserer Hypothese von der Identität des Langeschen Effektes mit dem Hallwachseffekt, könnte man in der Form des Kurvenbündels $i = i(r_a)$ bei sehr kleinen Werten von r_a suchen.

Bei geringer Belichtung und geringem Widerstand r_a hat man in einigen nach Fig. 8 hergestellten Zellen eine kaum merkliche Konkavität gegen die Abszissenachse gefunden; man muß aber gestehen, daß diese Konkavität nur wenig die Grenzen der Galvanometerempfindlichkeit ($2 \cdot 10^{-9}$ Amp.; $7\,\Omega$) überschreitet.

Übrigens kann ein Voltaeffekt zwischen Mutterkupfer (elektronegativ) und Oxydul (elektropositiv) den Abszissenursprung in Fig. 4 nach rechts verschieben, so daß keine Spur von Konkavität mehr bestehen kann.

Außerdem ist der Widerstand der Zelle (ausschließlich des Widerstandes der Sperrschicht) nicht Null, und das verschiebt den Abszissenursprung in Fig. 7 auch dieses Mal nach rechts.

Wir glauben nicht, daß man aus den vorhergehenden Untersuchungen mehr hätte erwarten können.

So scheint es uns auch kein triftiger Einwand zu sein, daß aus der Grenzfrequenz für den Langeschen Effekt, und aus der Frequenz des aktiven Lichtes über der Sperrschicht in einem echten Hallwachseffekt nach der Einsteinbeziehung eine mehr als 1 Volt betragende Grenz-Photo-EMK zu erwarten wäre, während die Erfahrungen da, wo eine Sättigung gut sichtbar ist, nur wenig mehr als höchstens 0,1 Volt ergeben. Hier gilt es nur zu wählen zwischen den Gründen, die diesen Unterschied verursachen; z. B. der schon erwähnte Voltaeffekt zwischen Mutterkupfer und Oxydul.

Es scheint uns, daß der Gedanke, den Langeschen Effekt auf einen Hallwachseffekt zurückzuführen, heute die einfachste Hypothese darstellt, die imstande ist, die bei der Sperrschichtphotoelektrizität beobachteten Erscheinungen genügend zu erklären.

Eine ganz neue Arbeit von van Geel[1]), von der wir während der Abfassung dieses Berichtes Kenntnis erhielten, zielt dahin, den gleich-

[1]) W. Ch. van Geel, ZS. f. Phys. **69**, 765; 1931.

richtenden Effekt der Kupferoxydulzellen als einen reinen kalten Elektronenaustritt zu betrachten, die Austreibung von Elektronen geschähe in solchem Falle in größerer Menge aus dem Mutterkupfer als aus dem Oxydul, wie dies sich bei dem photoelektrischen Effekt ergibt.

Es ist zu wünschen, daß die beiden Erscheinungen, das Gleichrichten und die Sperrschichtphotoelektrizität, endlich auf die beiden wohlbekannten Richardson- und Hallwachseffekte zurückgeführt werden können.

Doch muß man zugeben, daß dazu noch viel zu tun übrig bleibt.

So erklärt die Annahme, daß der Langesche Effekt seinen Ursprung in einem einfachen Hallwachseffekt habe, die experimentelle Tatsache, daß in den bis heute hergestellten Sperrschichtzellen stets ein Halbleiter mit sehr starkem inneren photoelektrischen Effekt vorhanden ist.

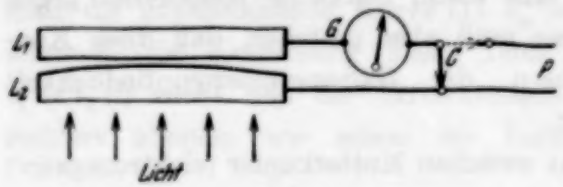


Fig. 11.

Die Sperrschichtselenphotozellen der S. A. F. Nürnberg, deren Lichtempfindlichkeit sehr stark ist und bei denen sowohl die Charakteristik $r = r(e)$ im Dunkeln, als auch die Charakteristik $e_\infty = e_\infty(l)$ eine sehr gut ausgeprägte Form[1]) haben, die Kupferoxydulzellen, die zahlreichen photoelektrischen Kristallkontakte, die besonders von Coblentz studiert wurden, enthalten alle irgendeinen Stoff, welcher den inneren photoelektrischen Effekt besitzt.

Ist dies eine notwendige Charakteristik für den Sperrschichtphotoeffekt?

Um diese Frage zu beantworten, haben wir einen Gleichrichter mit unvollkommenem Kontakt zwischen zwei Metallen (Rohmann, Pélabon) hergestellt.

L_1 ist eine Glasscheibe mit optisch bearbeiteten Flächen, L_2 ist eine plankonvexe Linse kleinster Krümmung. Die gegenüberliegenden Flächen von L_1 und L_2 sind halbvergoldet bzw. halbplatiniert durch kathodische Zerstäubung.

Ein Strahl monochromatischen Lichtes erzeugt die Newtonschen Ringe, und mittels dieser kann man sehr gut die Stellung der beiden Platten regeln.

Die sehr breiten Ringe müssen konzentrisch sein und ihr Zentrum muß sich im Mittelpunkt der Platten befinden.

---

[1]) Außer der vorhergehenden Abbildung Fig. 10, siehe: R. Deaglio, Atti di Torino **66**, Heft 14a, 1931.

Mittels einer mikrometrischen Bewegung kann die Fläche von L_1 bis zu einem Abstande von ungefähr 1 bis 2 μ von der oberen Fläche von L_2 herabgelassen werden. Eine elastische Vorrichtung, wie sie Rohmann verwendete, gestattet alsdann, L_2 so weit emporzuheben, bis der elektrische Kontakt mit L_1 hervorgerufen wird.

Unter diesen Umständen kontrolliert man im Dunkeln in einem trockenen Raume durch ein in P eingeschaltetes Potentiometer das Vorhandensein der gleichrichtenden Eigenschaften des unvollkommenen Kontaktes.

Dann verschiebt man den Umschalter C, so daß die Zelle $L_1 L_2$ über dem Galvanometer G kurzgeschlossen ist, und belichtet die Zelle.

So haben wir reine metallische unvollkommene Kontakte hergestellt, in denen eine Spannung von $\pm$ 0,002 Volt Ströme im Verhältnis von ungefähr 2 : 1 hervorrief. Der Widerstand des Kontaktes (einige $10^4\,\Omega$, als Größenordnung) ist größer, wenn die Elektronen in der Richtung Platin—Gold laufen.

Die Versuche haben keine Spur von photoelektrischem Strom gezeigt, auch nicht bei der Belichtung einer Wolfram—Gas-Glühlampe von 2000 Kerzen, bei 40 cm Abstand.

Turin, Laboratorio di Fisica Sperimentale della R. Scuola di Ingegneria, 31. Juli 1931.

Durch die magnetische Nachwirkung verursachte magnetische Spektren.

Von **W. Arkadiew** in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1931.)

Die schnellsten Teile der magnetischen Nachwirkung, die man auch die magnetische Viskosität nennt, dauern einige millionstel Teile einer Sekunde; man kann vermuten, daß sie in Wechselfeldern bei der Frequenz von der Größenordnung von einer Million ein Sinken der Permeabilität μ verursachen. Hier wird ein Versuch gemacht, den Zusammenhang beider Erscheinungen an dem Sinken der scheinbaren Permeabilität μ_k, das von verschiedenen Beobachtern erhalten wurde, zu zeigen.

§ 1. Einleitung. Wieviel Zeit dazu nötig ist, damit das Eisen in einem momentan erregten Felde die Magnetisierung annimmt, oder welcher Zeitraum dazu erforderlich ist, seine temporäre Magnetisierung in einem momentan verschwindenden Felde zu verlieren, diese Frage stellte seinerzeit schon Helmholtz[1]).

Erst die experimentellen Mittel dieses Jahrhunderts haben die angenäherte Messung dieses kleinen Zeitintervalls ermöglicht. Gildemeister[2]) hat mit dem Edelmannschen Pendelunterbrecher diese Erscheinung zum erstenmal beobachtet. Wwedensky[3]) untersuchte sie in vielen Eisendrahtsorten und zeigte, daß die Erscheinung von starken Drähten angefangen bis zur Drahtdicke von 0,1 mm durch Wirbelströme verursacht wird. Die dünneren Drähte (0,08 oder 0,04 mm Durchmesser) weisen eine Verspätung der Entmagnetisierung auf, die sich durch molekulare Eigenschaften des Eisens zu erklären scheint. Die Kurven des Verschwindens der Magnetisierung geben für die Zeit Θ, in welcher die Magnetisierung zur Hälfte fällt, Werte von der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-6} sec, die von der magnetischen Feldstärke abhängen (1 bis 10 Örstedt).

Diese Erscheinung, die man oft magnetische Nachwirkung oder magnetische Viskosität nennt, kann man auch als Relaxation der Magnetisierung bezeichnen. Sie muß in Wechselfeldern von derselben Stärke ein besonderes Verhalten der Permeabilität des Eisens verursachen. Die diesbezüglichen Perioden müssen dem Zeitwert Θ entsprechen. Diesen besonderen

---

[1]) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. **83**, 505, 1851.
[2]) M. Gildemeister, Ann. d. Phys. **23**, 401, 1907.
[3]) B. Wwedensky, ebenda **64**, 609, 1921; **66**, 102, 1921.

Verlauf der Permeabilität zu finden, hatte sich Wwedensky[1]) zum Ziel seiner zweiten Arbeit gesetzt.

Erst jetzt erhalten wir in Hochfrequenz Versuchsergebnisse, die dem Vorhandensein einer Relaxation der Magnetisierung des Eisens zu entsprechen scheinen. Malov[2]) in Moskau und Strutt[3]) in Eindhoven haben die Kurven der Permeabilität der Eisendrähte im Bereich von ungefähr 50 m bis zu 150 und 320 m erhalten, die ein allmähliches Sinken der Permeabilität zu kürzeren Wellen zutage förderten. Im vorliegenden Artikel versuche ich den quantitativen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen klarzulegen.

§ 2. Über die magnetische Relaxation. Wir nehmen an, daß die Magnetisierung mindestens aus vier Teilen besteht. Der erste Teil der Magnetisierung muß viel schneller verschwinden, als es der Zeitkonstante Θ entspricht; dieser Teil gehört der magnetischen Permeabilität bei sehr hohen Frequenzen an (10^9 bis 10^{10} Per./sec); der dritte Teil entspricht der langsam verlaufenden magnetischen Nachwirkung, die im weichen Material manchmal bis zu einigen Sekunden dauert, der vierte Teil, die remanente Magnetisierung, verschwindet im allgemeinen nicht und nimmt an der Relaxation keinen unmittelbaren Anteil. Das Verhalten des zweiten Teiles stellt hier den Gegenstand unserer Betrachtungen vor.

Die Tatsache der Existenz einer endlichen Relaxationszeit spricht dafür, daß die Änderung der Magnetisierung mit einer Art von Reibung verbunden ist. Wir wollen als erste Näherung annehmen, daß diese Reibung der Geschwindigkeit der Änderung proportional ist; die innere Kraft aber, die die Verminderung der Magnetisierung hervorruft, der Magnetisierung selbst proportional ist:

$$p\frac{dJ}{dt} + qJ = 0. \tag{1}$$

Daraus folgt

$$J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau_u}}, \tag{2}$$

wobei $\tau_u = \frac{p}{q}$ die Zeit bedeutet, während welcher die temporäre Magnetisierung auf den e-Teil ihres Anfangswertes sinkt. Obwohl die von Wwedensky erhaltenen Versuchskurven diesem Exponentialgesetz nur

---

[1]) B. Wwedensky u. K. Theodortschik, Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922.
[2]) N. Malov, Journ. d. angew. Phys. **6**, 27, 1929, Heft 5 (russisch); Phys. Ber. **11**, 454, 1930; ZS. f. Phys. **71**, 30, 1931.
[3]) M. J. O. Strutt, ZS. f. Phys. **68**, 632, 1931.

annähernd entsprechen, werden wir es der Vereinfachung halber im folgenden annehmen.

Es muß noch vorbehalten werden, daß die Entmagnetisierungskurven, die bisher veröffentlicht sind, in dem Hysteresisdiagramm nur auf einer Seite der Abszissenachse liegen, während die Messungen in Hochfrequenz, falls das Material gut entmagnetisiert ist, dem symmetrischen Vorgang entsprechen.

§ 3. Elementare Dispersions- und Absorptionskurven und ihre Eigenschaften. Falls eine äußere periodische Kraft H auf das Eisen wirkt, so haben wir anstatt (1) die Gleichung

$$p\frac{dJ}{dt} + qJ = sH_0 e^{i\omega t}. \tag{3}$$

In bekannter Weise erhalten wir daraus durch den Ansatz

$$J = J_0 e^{i\omega t}$$

$$J = \frac{k_1 H}{1 + i\frac{\tau_u}{\tau}},$$

wobei $\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{T}{2\pi}$ und $k_1 = \frac{q}{s}$ die partielle Suszeptibilität im konstanten Felde bedeutet. Die gesamte temporäre Magnetisierung wollen wir

$$\overline{J} = H\left(k + \frac{k_1}{1 + i\frac{\tau_u}{\tau}}\right) = Hk' \tag{4}$$

setzen. Wir können jetzt den Ausdruck für die komplexe Permeabilität $\mu' = 1 + 4\pi k'$ erhalten

$$\mu - i\varrho' = m + \frac{m_1}{1 + i\frac{\tau_u}{\tau}}. \tag{5}$$

Hier bedeutet m die Summe $1 + 4\pi k$ und m_1 ist gleich $4\pi k_1$. Wir können nun finden, falls wir durch ν den Quotienten τ_u/τ (relative Frequenz) bezeichnen,

$$\mu = m + \frac{m_1}{1 + \nu^2} \quad \text{und} \quad \varrho' = \frac{m_1 \nu}{1 + \nu^2}. \tag{6}$$

Bei den elektromagnetischen Vorgängen im leitenden Material (in Metallen) spielen eine Rolle die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho' &= r + \varrho' = \mu_k \\ \text{und} \quad \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho' &= r - \varrho' = \mu_n, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wo die Bedeutung der Abkürzungen r, μ_k und μ_n leicht zu ersehen ist. Eisen hat in der Regel noch eine andere, von der Frequenz wenig abhängige, imaginäre Permeabilität $i\varrho_0'$; deswegen wird der volle Wert von ϱ'

$$\varrho' = \varrho_0' + \frac{m_1}{1+\nu^2}. \tag{8}$$

ϱ_0' kann auch im Gleichstromfelde bestehen bleiben, sie stellt dort das Maß der Hysteresiswärme Q dar:

$$\varrho_0' = \frac{4Q}{H_0^2}.$$

Die Größe r erhält unter diesen Voraussetzungen die Form

$$r = \sqrt{\frac{(m^2+\varrho_0'^2)\nu^2 + 2m_1\varrho_0'\nu + \mu_\infty^2 + \varrho_0'^2}{1+\nu^2}},$$

wobei

$$\mu_\infty = m + m_1$$

die Permeabilität in konstanten oder in langsam wechselnden Feldern darstellt.

Die aus dem Versuch gewonnenen Werte der Permeabilität[1]) sind gewöhnlich μ_k und μ_n; für ein Medium mit Hysteresis und magnetischer Relaxation erhalten sie die Form [siehe (6) und (8)],

$$\mu_{\substack{k\\n}} = r \pm \varrho_0' \pm \frac{m_1\nu}{1+\nu^2}.$$

Bei annähernder Berechnung kann man diese Formel durch eine viel einfachere ersetzen

$$\mu_{\substack{k\\n}} = m + m_1\frac{1\pm\nu}{1+\nu^2} \pm \varrho_0', \tag{9}$$

welche man für kleine $m_1/m = a$ und kleine ϱ_0'/m erhält. Sie ist aber bis zu $a = 0{,}35$ gültig, wobei der Fehler 1% noch nicht übersteigt. Wir sehen noch, daß das Zusatzglied ϱ_0' bei diesen Begrenzungen auf die Form der Kurven μ_k und μ_n keinen Einfluß hat. Wir werden ferner ϱ_0' vernachlässigen und a klein annehmen.

Wenden wir uns jetzt zu Fig. 1, welche den Verlauf der Größen μ_k und μ_n bei kleinem $a = m_1/m$ angibt:

$$\frac{\mu_{\substack{k\\n}}}{m} = 1 + a\frac{1\pm\nu}{1+\nu^2}. \tag{10}$$

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924.

Zu dem oberen Teil der Figur ist $\frac{\mu_k}{m}$ als Funktion von ν eingetragen, in dem unteren dagegen als Funktion der relativen Periode $t = \frac{1}{\nu}$. Eine von diesen Kurven begrenzte vogelförmige Figur stellt ein Spiegelbild der anderen dar. In der Tat, setzt man voraus, daß in der unteren Figur

$$\frac{\mu_{k\,\text{unt.}}}{m} - 1 = 1 + a - \frac{\mu_{n\,\text{ob.}}}{m}$$

und

$$\frac{\mu_{n\,\text{unt.}}}{m} - 1 = 1 + a - \frac{\mu_{k\,\text{ob.}}}{m}$$

sind, so ist es leicht, auf Grund von (10) durch das Einsetzen von $t = \frac{1}{\nu}$ die beiden letzten Beziehungen zu beweisen.

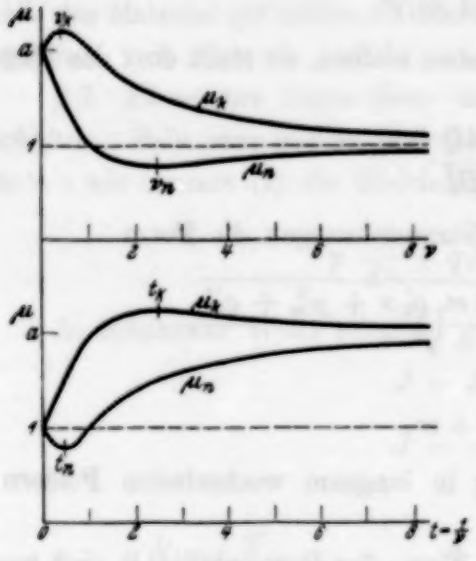


Fig. 1.

Die Kurve μ_k in dem oberen Teil der Figur und die Kurve μ_n in dem unteren kann man als die Verbindung einer Parabel (bei kleinen ν und bzw. t) mit einer Hyperbel (bei großen ν und t) betrachten. Im folgenden werden wir uns nur mit der oberen Figur beschäftigen.

Im Gebiete sehr kleiner ν wächst μ_k fast bis zu $\nu = 0{,}2$ nach dem Gesetz $\mu_k = m + m_1 \nu$ an; bei $\nu = 0{,}2$ beträgt der Fehler 4%; μ_k erreicht sein Maximum bei $\nu = \nu_K = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$. Die Kurve μ_n hat einen Wendepunkt bei $\nu = 1$.

Der maximale Wert von μ_k beträgt

$$\mu_K = m + \frac{m_1}{2(\sqrt{2} - 1)} = m + 1{,}207\, m_1.$$

Aus der Lage des Wendepunktes oder des Maximums kann man τ_u bestimmen; bedeutet T_M die Periode, wo dieses Maximum liegt, so haben wir

$$\nu_K = \frac{2\pi\tau_u}{T_M} = \sqrt{2} - 1,$$

woraus

$$\tau_u = \frac{\sqrt{2} - 1}{2\pi} \cdot T_M \tag{11}$$

folgt. D. h., daß die Relaxationszeit gleich ist dem 0,0659fachen Werte der Periode des Feldes, bei welcher μ_k sein Maximum erreicht. Bei großen

Werten von ν fällt μ_k nach einem Hyperbelgesetz, dessen Gleichung ist [siehe (10)]:

$$(\mu_k - m)\,\nu = m_1$$

oder

$$N(\mu_k - m) = \frac{m_1}{T_u},$$

wobei N die Zahl der Perioden in der Sekunde bedeutet und $T_u = 2\pi\tau_u$ ist.

Die Größe μ_n erhält den Wert 1 bei $\nu = 1 + a/4$, wobei $a = m_1/m$ immer als klein angenommen wird. μ_n hat ein Minimum bei

$$\nu = 1 + \sqrt{2} = 2{,}414;$$

dabei erhält μ_n den Wert $m - m_1 \dfrac{\sqrt{2}-1}{2} = m - 0{,}207\, m_1$. Es ist leicht zu sehen (Fig. 1), daß $\nu_K \,.\, \nu_n = 1$, $t_K \,.\, t_n = 1$, $\nu_K = t_n$, $\nu_n = t_K$ sind.

§ 4. Die Kurve des Absorptionsindex. Es kann für uns noch von Interesse sein, den Verlauf der Größe $\mu_k/\lambda \approx \nu \,.\, \mu_k$ kennen zu lernen. Diese Größe ist für die Absorption der elektromagnetischen Energie maßgebend und unter anderem auch für die Berechnung des Wechselstromwiderstandes der Eisendrähte wichtig[1]). Sie spielt an und für sich eine große Rolle, aber besonders das von ihr gebildete Maximum, das bei der Bestimmung der dynamischen magnetischen Charakteristiken im Gebiete der zentimeterlangen Wellen maßgebend ist[2]). Dort hatten wir aber ganz andere Bedingungen für das Verhalten der Ferromagnetika, das noch durch die Trägheit charakterisiert wurde. Es fand seinen Ausdruck in einem Glied mit der zweiten Ableitung in der Gleichung (3). In Fig. 2 sind drei Kurven von $\nu\mu_k$ mitgeteilt, die mit verschiedenem a berechnet sind. An Stelle des Minimums, das im Falle der Trägheit der Magnetisierung bei großen a bei $\nu = \sqrt{1+a}$ hervortritt, haben wir im vorliegenden Falle bei t_s nur einen Wendepunkt der Kurve $\nu\mu_k$. D. h., daß das Maximum des Wechselstromwiderstandes ein Kennzeichen der Eigenschwingungen

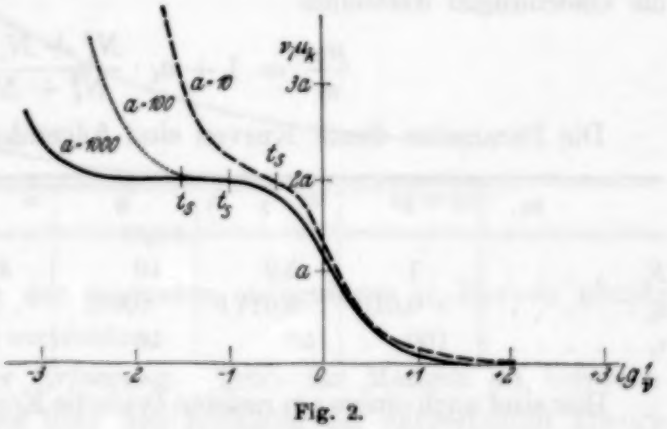


Fig. 2.

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924.
[2]) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **81**, 649, 1926.

der Magnetisierung darstellt. Wir erhalten dieses Maximum in dem Gebiete zentimeterlanger Hertzscher Wellen[1]).

§ 5. Zusammengesetzte Kurven. Falls der Teil m_1 der Permeabilität aus mehreren Elementen mit verschiedenen Relaxationszeiten $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \ldots \tau_n$ besteht, müssen wir statt (6) die komplizierteren Formeln anwenden. Wäre die Größe jedes Bestandteiles der Permeabilität $m_1 = a_1 m$, $m_2 = a_2 m$, $m_3 = a_3 m, \ldots m_n = a_n m$, gemäß (6), so erhalten wir

$$\mu = m + \sum \frac{m_i N_i^2}{N_i^2 + N^2} \quad \text{und} \quad \varrho' = \sum \frac{m_i N_i N}{N_i^2 + N^2},$$

wo $N_i = 1/2\,\pi/\tau_i$ und $N = 1/2\,\pi/\tau$ sind. Ist $a_1 + a_2 + \ldots a_n < 0{,}35$, so können wir für μ_k die einfache Formel (10) benutzen. Für den Fall von mehreren Bestandteilen haben wir für das gesamte

$$\mu_k = \bar{\mu}_k = m + \sum (\mu_{ki} - m)$$

oder

$$\bar{\mu}_k = m + \sum m_i \frac{N_i^2 + N_i N}{N_i^2 + N^2}.$$

In Fig. 3 sind fünf elementare Kurven Nr. 1 bis 5 konstruiert, welche die Gleichungen darstellen

$$\frac{\mu_{ki}}{m} = 1 + a_i \cdot \frac{N_i^2 + N_i N}{N_i^2 + N^2}.$$

Die Parameter dieser Kurven sind folgendermaßen ausgewählt:

Nr.	1	2	3	4	5
N_i	1	3,2	10	32	$100 \cdot 10^5$ Per/sec
a_i	0,010	0,017 8	0,032	0,056	0,100
τ_i	160	50	16	5	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$ sec

Hier sind auch einige am meisten typische Kombinationen dieser Kurven konstruiert. Die Kurven 2 und 5 geben die mit 2 + 5 bezeichnete Kurve; sie hat zwei Maxima. Die Kurve 2 + 4 hat eine horizontale Tangente und ein Maximum. Die Kurve 3 + 5 stellt eine rektifizierte Form mit einem Maximum dar, das nahe an $N = 0$ liegt. Eine noch bessere Rektifikation erhalten wir durch die Summation aller fünf von uns angepaßten Kurven. Die Kurve 1 + 2 + 3 + 4 + 5 stellt fast eine gerade im Intervall zwischen $N = 2 \cdot 10^5$ bis zu $N = 60 \cdot 10^5$ Per./sec dar. Weiterhin erhält die Kurve eine kleine Krümmung und geht in eine Hyperbel über.

Alle Kurven beruhen auf einer geradlinigen Unterlage, deren Höhe gleich 1 ist; sie ist in unserer Zeichnung für die Abszissenachse angenommen.

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **28**, 11, 1924.

Der Abfall von $\bar{\mu}_k$ zu kleinen N beträgt in der zusammengesetzten Kurve 0,007, was auf die ganze Höhe der Kurve 1,223, weniger als 0,6% ausmacht. Das heißt, daß fast alle 100% ($\frac{216}{223}$) des beständigen Sinkens der Permeabilität in allmählich wachsender Frequenz bei unteren einfachen Zulassungen durch die Relation erklärt werden können. Das Beifügen

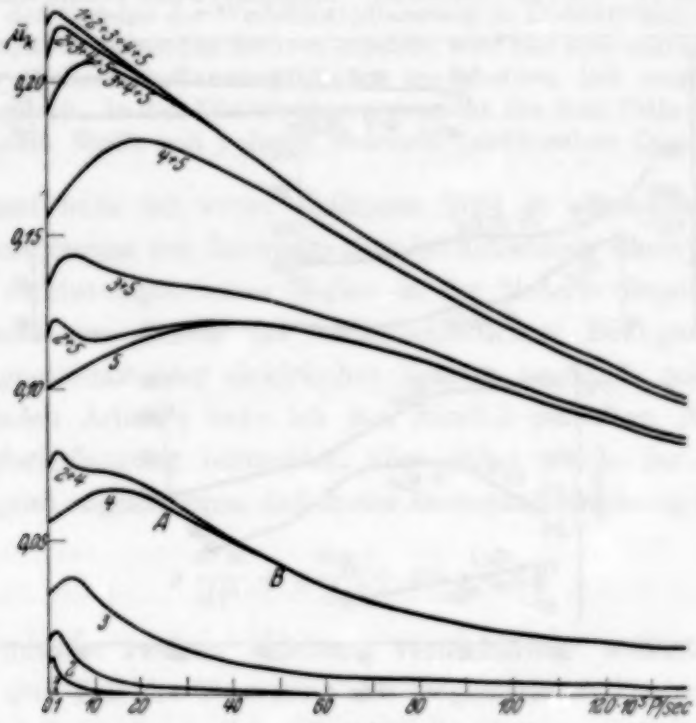


Fig. 3.

noch einer sechsten oder der folgenden elementaren μ_k-Kurven könnte auch diesen kleinen Rest vernichten.

§ 6. Vergleich mit der Erfahrung. Trotz des Mangels an Versuchsmaterial kann man einiges über den Einklang der dargestellten Theorie mit der Erfahrung sagen.

In Fig. 4 sind die nach den Angaben von Malov und Strutt konstruierten Kurven dargestellt. Sie entsprechen der Feldstärke an der Drahtoberfläche von 2 bis 9 Örst. Das wesentlichste, was hier zu bemerken sei, ist die Neigung aller Kurven zu größeren Frequenzen. Auf den vier Kurven wird die Böschung in dem Gebiet der Größenordnung der Frequenz von 1 bis 3 Millionen Per./sec ganz bemerkbar. Man könnte diese Kurven unserer Fig. 4 (Nr. 1, 3, „Fig. 3" und „Fig. 4") unter den Verlauf der Kurve 2 + 4 der Fig. 3 bringen. Der schnellste Aufstieg weist auf das Vorhandensein einer Kurve mit einem Maximum hin, das ungefähr bei einigen Hunderttausenden liegt, was den Kurven des Typus 2 oder 3 unserer Tabelle und

unserer Fig. 3 entspricht. Das ergibt den Wert der Relaxationszeit von 2 bis 5 Zehnmillionstel der Sekunde.

Auf den Kurven Nr. 1 und 3 und „Fig. 4" unserer Fig. 4 bemerken wir noch die Existenz einer horizontalen Tangente, die, gemäß der Kurve 2 + 4, Fig. 3, auf das Vorhandensein einer Komponente mit dem Maximum bei $N = 3 \cdot 10^6$ hinweist. Möglicherweise erhält dies Maximum

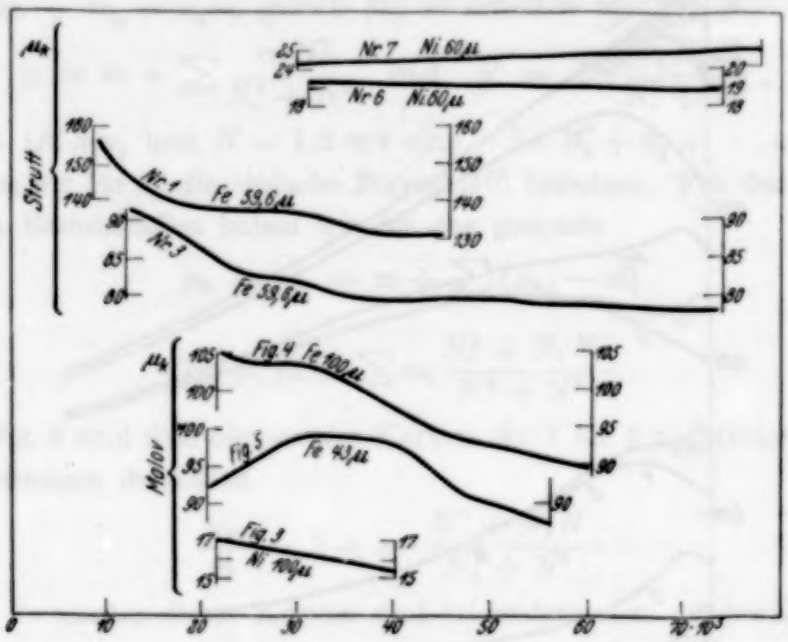


Fig. 4.

in der Kurve „Fig. 5" seine größte Entwicklung. Der Formel (11) gemäß berechnen wir daraus

$$\tau_u = \frac{0{,}066}{3 \cdot 10^6} = 2{,}2 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Diese Relaxationszeit ist jedoch zu kurz, und es wäre fruchtlos, sie in den Kurven von Gildemeister und von Wwedensky, die mit dem Pendelunterbrecher erhalten wurden, zu suchen. Was jedoch die Relaxationszeit einiger Zehnmillionstel der Sekunde anbelangt, so ist dieser Wert sehr sicher, da die entsprechende Neigung auf allen Kurven auffallend ist; der Wert steht im Einklang mit den unmittelbaren Messungen der Geschwindigkeit des Vorgangs von Gildemeister und Wwedensky.

Natürlich muß man bei diesen Gegenüberstellungen auf etliche Willkürlichkeiten hinweisen, die an diejenigen bei der Analyse der Absorptionskurven in der Optik erinnern. Jedoch gestattet das vorhandene Versuchsmaterial vorläufig nicht mehr daraus zu schließen.

Moskau, Universität, Magnetisches Laboratorium, im Juli 1931.

Zur magnetischen und elektrischen Spektroskopie.

Von **W. Arkadiew** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Juli 1931.)

Zur Ergänzung der früher gegebenen Tabelle und Formeln, die eine allgemeine Darstellung der Gesetze der Wellenfortpflanzung in Dielektriken und in Ferromagnetiken mit resonierenden Zentren ergeben, wird hier eine analoge Zusammenstellung der Wellenfortpflanzungsgesetze im Medium mit stark gebremsten Zentren mitgeteilt. In den Dielektriken entspricht das dem Falle der Dispersion in einem Stoffe mit polaren Molekeln (elektrischen Dipolen).

Seinerzeit habe ich unter analogem Titel in allgemeiner Form ein theoretisches Schema der Interpretation der selektiven Absorption und der Dispersion elektromagnetischer Wellen in der Materie dargelegt. Damals wurde diesem das Gesetz der viskosoelastischen Bewegung trägheitsfähiger magnetischer oder elektrischer Zentren zugrunde gelegt. In der vorhergehenden Arbeit[1]) habe ich den Einfluß derselben Bewegung auf die Wellenfortpflanzung betrachtet, aber dabei wurde der zähe Widerstand y so groß angenommen, daß in der Bewegungsgleichung der Zentren[2])

$$x\frac{d^2u}{dt^2} + y\frac{du}{dt} + zu = Aq \qquad (1)$$

das Glied mit der zweiten Ableitung vernachlässigt werden kann. Das entspricht dem Fall der Bewegung der trägheitslosen Zentren.

Den Anlaß zur Behandlung dieses Falles der magnetischen Dispersion gaben die letzten Arbeiten von Malov und Strutt, die eine Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Periode in mäßiger Frequenz (10^6 bis 10^7) erwiesen. Die von ihnen beobachteten magnetischen Spektren scheinen mit dem früher von Gildemeister und von Wwedensky beobachteten Vorgang des Verschwindens der Magnetisierung im Zusammenhang zu stehen[3]).

Mich auf die letzte Erscheinung stützend, habe ich die Formeln für die magnetische Dispersion und Absorption in Ferromagnetika bei mäßiger Frequenz erhalten. Das von mir angenommene Exponentialgesetz des Verschwindens der Magnetisierung, das man oft auch die magnetische Nachwirkung nennt, ergibt folgende Formeln für die magnetische Permeabilität μ

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **72**, 116, 1931.

[2]) Siehe z. B. O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik, Ergänzungsband, XVII. Kapitel, 1927.

[3]) Siehe meine vorhergehende Arbeit in der ZS. f. Phys. **72**, 116, 1931, wo auch die Literatur angegeben ist.

und für die Größe $\varrho' = 2\varrho T$, wo ϱ die sogenannte magnetische Leitfähigkeit und T die Periode bedeuten:

$$\mu = m + m_1 \frac{1}{1+\nu^2} \quad \text{und} \quad \varrho' = m_1 \frac{\nu}{1+\nu^2}. \tag{2}$$

Hier ist ν die relative Frequenz

$$\nu = \frac{N}{N_0}, \tag{3}$$

wobei N die Frequenz des äußeren Feldes und N_0 die für das Ferromagnetikum charakteristische Frequenz sind. Die letztere ist mit der Relaxationszeit τ_u, d. h. mit der Zeit, während welcher die Magnetisierung des Stoffes auf den e-ten Teil ihres Anfangswertes sinkt, durch die Formel verbunden:

$$N_0 = \frac{1}{2\pi\tau_u}. \tag{4}$$

Daraus können wir noch die Beziehung erhalten

$$\nu = 2\pi\tau_u N. \tag{5}$$

Die volle Gleichung (1) ermöglicht die entsprechenden Formeln für μ und ϱ' beim Vorhandensein der Eigenschwingungen der magnetischen Zentren in der Materie zu erhalten. Seinerzeit[1]) habe ich diese Gesetze in erweiterter Form für die Dielektrika und für Ferromagnetika dargelegt. Hier will ich die allgemeine Anwendbarkeit der Formeln (2) behandeln.

In einer von mir damals gebrauchten verallgemeinerten Schreibweise bezeichnet man durch α den dielektrischen Koeffizient ε oder die Permeabilität μ, durch β die elektrische oder die magnetische Leitfähigkeit, σ bzw. ϱ, und durch β' die Größe

$$\beta' = 2\beta T. \tag{6}$$

Die Ausdrücke (2) nehmen nun die Form an

$$\alpha = A + A_1 \frac{1}{1+\nu^2} \quad \text{und} \quad \beta' = A_1 \frac{\nu}{1+\nu^2}; \tag{7}$$

A stellt hier den Induktionskoeffizient bei sehr hoher Frequenz dar, A_1 ist gleich $\alpha_\infty - A$, wobei α_∞ den Induktionskoeffizient im konstanten Felde bedeutet.

Wir erhalten für den in der magnetischen und elektrischen Spektroskopie üblichen Ausdruck

$$r = \sqrt{\alpha^2 + \beta'^2} \tag{8}$$

[1]) W. Arkadiew, Über magnetische und elektrische Spektroskopie. ZS. f. Phys. 27, 37, 1924.

die Formel

$$r = \sqrt{\frac{A_0 \nu^2 + (A_0 + A)^2}{1 + \nu^2}}. \tag{9}$$

Den Brechungskoeffizient n und den Absorptionskoeffizient k bestimmt man aus den Gleichungen

$$2n^2 = r + \varepsilon\mu - \sigma'\varrho', \qquad 2k^2 = r - \varepsilon\mu + \sigma'\varrho'.$$

Für Dielektrika erhalten wir

$$2n_D^2 = r + \alpha \quad \text{und} \quad 2k_D^2 = r - \alpha. \tag{10}$$

Die für die elektromagnetischen Vorgänge in ferromagnetischen Metallen maßgebenden Ausdrücke werden

$$2n_M^2 = \sigma' \cdot \alpha_n \quad \text{und} \quad 2k_M^2 = \sigma' \cdot \alpha_k,$$

wobei

$$\alpha_n = r - \beta' \quad \text{und} \quad \alpha_k = r + \beta' \tag{11}$$

sind. Die Formeln (10) fallen mit den Ausdrücken der Debyeschen Theorie der Dispersion in Dielektriken mit polaren Molekeln[1]) zusammen. Sie lauten

$$n^2 = \frac{1}{2}\left[\sqrt{\frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_0^2 x^2}{1 + x^2}} + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0 x^2}{1 + x^2}\right],$$

$$k^2 = \frac{1}{2}\left[\sqrt{\frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_0^2 x^2}{1 + x^2}} - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0 x^2}{1 + x^2}\right],$$

wobei ε_0 unserem A und ε_1 unserem $A + A_1$ entsprechen; x in den Debyeschen Bezeichnungen fällt mit unserem ν zusammen, während unser τ_u bei ihm durch Θ_2 bezeichnet wird[2]). Es ist bei Debye mit der Relaxationszeit eines einzelnen Moleküls τ durch die Beziehung

$$\Theta_2 = \tau \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2}$$

verbunden.

Aus den Formeln (10) und (11) sehen wir, daß die Wellenfortpflanzung in der Materie durch die Ausdrücke

$$r \pm \alpha \quad \text{und} \quad r \pm \beta'$$

---

[1]) P. Debye, Phys. ZS. **13**, 97, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 777, 1913; Marxsches Handbuch der Radiologie, Bd. VI, auch „Polare Molekeln", S. 95—108, 1929; bezüglich Formeln (10) siehe S. 105, Formeln (68).

[2]) Formeln (67), (61′) und (58′) in „Polare Molekeln".

Tabelle 1. Durch A dividierte Werte a, β', r, $2n_D^2$, $2k_D^2$, a_k und a_n; $a = A_1/A$.

Nr.		Relative Frequenz ν	Begrenzung	a $1+\frac{a}{1+\nu^2}$	β' $\frac{a\nu}{1+\nu^2}$	r $\sqrt{a^2+\beta'^2}$	$2n_D^2$ $r+a$	$2k_D^2$ $r-a$	a_k $r+\beta'$	a_n $r-\beta'$
1	Konst. Feld	0	unbegr.	$a_\infty = 1+a$	0	$1+a$	$2(1+a)$	0	$1+a$	$1+a$
2	Max. $a_k = a_K$	$\nu_K = 0{,}414$ [1])	$a \ll 1$	$1+0{,}354a$	$0{,}354a$	$1+0{,}854a$	$2+1{,}71a$	$0{,}057a^2$	$1+1{,}207a$ [18])	$1+a/2$
3		$= 0{,}477$ [2])	$a = 1$	1,815	0,389	1,859	3,674	0,044	2,248	1,565
4		$= 0{,}577$ [3])	$a \gg 1$	$1+3/4\,a$	$0{,}434\,a$	$1+0{,}843a$	$2+1{,}59a$	$0{,}093\,a$	$1+1{,}275a$	$1+0{,}411a$
5	Maximum β'	$\nu_B = 1$	unbegr.	$1+a/2$	$a/2$	—	—	—	—	—
6		$= 1$	$a = 1$	1,5	0,5	1,581 14	3,081 14	0,081 14	2,081 14	1,081 14
7	$a_k = 1+a$	$\nu_a = 0{,}457+0{,}543\,b$ [4])	unbegr.	—	—	—	—	—	—	—
8		$= 1$ [5])	$a \ll 1$	$1+a/2$	$a/2$	$1+a/2$	$2+a$	$0{,}125a^2$	$1+a$	1
9		$= 1{,}17$ [6])	$a = 1$	1,423	0,495	1,505	2,928	0,083	2,00	1,01
10		$= 1{,}543$ [7])	$a \gg 1$	$1+0{,}296a$	$0{,}456\,a$	$1+0{,}544a$	$2+0{,}84a$	$0{,}248\,a$	$1+a$	$1+0{,}088a$
11	Wendep. a_k	$\nu_w = 1$	$a \ll 1$	$1+a/2$	$a/2$	$1+a/2$	$2+a$	$0{,}125\,a^2$	$1+a$	1
12		$= 1{,}2673$ [8])	$a \gg 1$	$1+0{,}384a$	$0{,}485\,a$	$1+1{,}614a$	$2+2a$	$0{,}23\,a$	$1+1{,}108\,a$	$1+0{,}133a$
13	$a_n = 1$	$\nu_1 = 1+a/4$ [9])	$a \ll 1$	—	—	—	—	—	—	—
14		$= 1{,}2041$ [10])	$a = 1$	—	—	—	—	—	—	—
15		$= \sqrt[3]{a/2}$ [11])	$a > 1000$	—	—	—	—	—	—	—
16	Max. $2k_D^2$	$\nu_E = 1+a/4$ [12])	$a \ll 1$	$1+a/2$	$a/2$	$1+a/2$ [20])	$2+a$	$0{,}125\,a^2$ [21])	$1+a$	1
17		$= 1{,}183$ [13])	$a = 1$	1,417	0,492	1,5 [20])	2,917 [22])	0,0834 [21])	1,992	1,0075
18		$= 1{,}732$ [14])	$a \gg 1$	$1+a/4$	$0{,}434\,a$	$1+a/2$ [20])	$1+3a/4$	$a/4$ [21])	$1+0{,}934\,a$	$1+0{,}067a$
19	Minimum a_n	$\nu_n = 2{,}414+0{,}6\,a$ [15])	$a \ll 1$	$1+0{,}147\,a$	$0{,}354\,a$	$1+0{,}147\,a$	$2+0{,}294\,a$	$0{,}060\,a^2$	$1+a/2$	$1-0{,}207a$ [19])
20		$= 2{,}96$ [2])	$a = 1$	1,1024	0,305	1,14	2,242	0,040	1,443	0,84
21		$= 4+0{,}2\,a$ [16])	$30 > a > 5$	—	—	—	—	—	—	—
22		$= \sqrt{3\,a}$ [17])	$a > 50$	$\frac{4}{3}$	$\sqrt{\frac{a}{3}}$	$\frac{\sqrt{3a+16}}{3}$	$\frac{\sqrt{3a+16}+4}{3}$	$\frac{\sqrt{3a+16}-4}{3}$	$2\sqrt{\frac{a}{3}}$	$\frac{8}{\sqrt{27a}}$
23	Höchste Frequ.	∞	unbegr.	1	0	1	2	0	1	1

[1]) $\sqrt{2}-1$. [2]) Eine der Wurzeln der Gleichung $\nu^6-(5+2a)\,\nu^4-(5+8a+3a^2)\,\nu^2+(1+a)^2=0$ (A) bei $a=1$. [3]) $\frac{1}{\sqrt{3}}$. [4]) $b = 2\cdot\frac{a+1}{a+2}$. [5]), [6]) und [7]) Die Wurzeln der Gleichung $\nu^3-b\,\nu^2+b\,\nu-b=0$ bei $b=1$, 4/3 und bzw. 2. [8]) Die Wurzel der Gleichung $24\,\nu^4-39\,\nu^2+1=0$. [9]), [10]) und [11]) Die Wurzeln der Gleichung $\nu^3-\nu^2+\nu-\left(1+\frac{a}{2}\right)=0$. [12]), [13]) und [14]) $\nu_E = \sqrt{\frac{4+3a}{4+a}}$. [15]) Interpolationsformel $\nu_n = \sqrt{2}+1+0{,}6a$, Wurzel der Gleichung (A). [16]) Interpolationsformel, die aus der Kurve $a = f(\nu^2)$, Gl. (A), entnommen ist. [17]) Die Wurzel der Gl. (A) bei $a \to \infty$. [18]) $\frac{a_K}{A} = 1+a\left(1+\frac{\sqrt{2}-1}{2}\right)$. [19]) $\frac{a_n}{A} = 1-a\,\frac{\sqrt{2}-1}{2}$. [20]) Bei Max. von k_D der allgemeine Ausdruck für r: $\frac{r}{A} = 1+\frac{a}{2}$. [21]) Derselbe für $k_{D\,\mathrm{Max.}}$: $\frac{2k_{D\,\mathrm{Max.}}^2}{A} = \frac{a^2}{4(+2a)}$. [22]) $\frac{35}{12}$.

bedingt ist. Diese Größen sind ebenso wie die Koeffizienten α, β', r und $R = \sqrt{(\alpha - A)^2 + \beta'^2}$ in der Fig. 1 dargestellt. Dort sind auch die Kurven der Verspätung der Polarisation gegen die Feldstärke δ_P und der Induktion δ_C eingetragen, die durch die Gleichungen bestimmt sind:

$$\operatorname{tg}\delta_P = \frac{\beta'}{\alpha - A},$$

$$\operatorname{tg}\delta_C = \frac{\beta'}{\alpha}.$$

Auf der Abszissenachse ist im Diagramm $\lg_{10}\nu$ eingetragen. In der Tabelle 1 sind einige wichtige Werte der genannten Größen durch A dividiert angegeben, ebenso wie die ihnen entsprechende Frequenz; die Größe a ist gleich A_1/A.

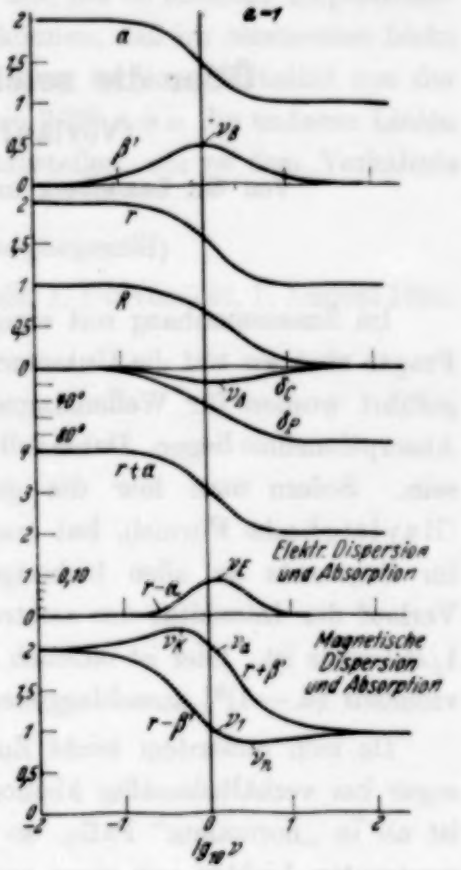


Fig. 1.

Wir sehen, daß α, r, R, δ_P, n_D und α_n keine Maxima haben, β' hat ein Maximum bei $\nu = 1$ und sieht in logarithmischer Skale ganz symmetrisch aus; die Kurven von δ_C, k_D und α_k haben verschobene Maxima, die bei ν_β, ν_E und ν_K liegen; ihre Werte sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Kurve α_n hat ein Minimum, das desto weiter von $\nu = 1$ entfernt liegt, je größer a ist (siehe Tabelle 1). Der Wendepunkt der Kurve α_k liegt bei dem normalen Abszissenmaßstab zwischen 1 und 1,2673. Die anderen Eigentümlichkeiten der Kurven α_k und α_n wurden in der vorhergehenden Arbeit besprochen.

Moskau, Universität, Magnetisches Laboratorium, im Juli 1931.

Über die selektive Lichtstreuung.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Gr. Landsberg** und **L. Mandelstam** in Moskau.

(Eingegangen am 6. August 1931.)

Im Zusammenhang mit einigen die Resonanzfluoreszenz betreffenden Fragen sind wir auf die Untersuchungen der Lichtzerstreuung in Dämpfen geführt worden für Wellenlängen, welche verhältnismäßig nahe an einer Absorptionslinie liegen. Dabei soll aber die Absorption nicht sehr beträchtlich sein. Sofern man hier die gewöhnliche klassische Theorie anwendet (Rayleighsche Formel), hat man es mit einem Falle zu tun, in welchem im Gegensatz zu allen bisherigen experimentellen Untersuchungen der Verlauf der Intensität des zerstreuten Lichtes grundverschieden von dem $1/\lambda^4$-Gesetz ist. Hier ist nämlich der Gang des Brechungsexponenten [oder vielmehr $(n-1)^2$] ausschlaggebend.

Da sich außerdem leicht Zustände realisieren lassen, unter welchen, sogar bei verhältnismäßig kleinem Drucke, $(n-1)^2/N$ bedeutend größer ist als in „normalem" Falle, so wird auch die Intensität des molekularzerstreuten Lichtes von einer anderen Größenordnung sein als diejenige, welche man bei Lichtzerstreuung in Gasen gewohnt ist (n bedeutet den Brechungsexponenten und N die Zahl der im Kubikzentimeter vorhandenen Moleküle).

Wir wollen hier über einen diesbezüglichen Versuch kurz berichten. Die Lichtzerstreuung ist in Quecksilberdampf beobachtet worden. Als Lichtquelle diente ein kräftiger kondensierter Funken zwischen Zinkelektroden, weil er für unsere Zwecke gut passende intensive Linien von der Wellenlänge $\lambda = 2502$ Å und $\lambda = 2558$ Å liefert, zwischen denen die Resonanzlinie des Quecksilbers fast symmetrisch liegt. Wie die Berechnung des Brechungsexponenten des Quecksilberdampfes nach der Dispersionsformel[1]) zeigt, ist $\frac{(n-1)^2_{\lambda=2558}}{(n-1)^2_{\lambda=2502}} = \sim 12$ zu erwarten. Außerdem rechnet man leicht aus, daß für $\lambda = 2558$ Å die zu erwartende Intensität bei 1 Atm.

[1]) G. Wolfson, ZS. f. Phys. **63**, 634, 1930.

Druck ungefähr 70 mal größer sein muß, als für Luft unter normalen Verhältnissen.

Bei einem Dampfdruck $p = 380$ mm und bei 90 Minuten Expositionszeit haben wir nun in der Tat feststellen können, daß im zerstreuten Licht die Linie 2558 deutlich zu sehen ist, und zwar ist ihre Intensität von der zu erwartenden Größenordnung. Die Linie 2502 sowie die anderen Linien des Zinkfunkens sind dagegen kaum festzustellen, wie es dem Verhältnis $\frac{(n-1)^2_{\lambda_1}}{(n-1)^2_{\lambda_2}}$ entspricht.

Moskau, Forschungs-Institut für Physik, 1. Universität, 1. August 1931.

Bemerkung zu meiner Arbeit „Zur Frage der durch Wechselspannung erzeugten Kapillarwellen usw.“[1]).

Von **Marin Katalinić** in Zagreb.

(Eingegangen am 10. August 1931.)

Meine in dieser Arbeit angekündigte[2]) Mitteilung über elektrisch erregte Schwingungen dünner Drahtelektroden in dielektrischen Flüssigkeiten ist in der Zwischenzeit veröffentlicht worden[3]). Nun wurde in dieser Veröffentlichung eine Änderung gegenüber der Fußnote *** an der S. 534 der zitierten Arbeit vorgenommen, indem die Aufnahme, welche eine Aufspaltung des Schultzeschen Wellensystems am Terpentin darstellt und welche dort als Fig. 3 bezeichnet wurde, in der genannten Veröffentlichung als Fig. 4 vorkommt.

Zagreb, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) M. Katalinić, ZS. f. Phys. **67**, 533, 1931.

[2]) M. Katalinić, a. a. O., S. 533, Fußnote ****.

[3]) M. Katalinić, „Rad“ der jugosl. Akad. **241**, 239, 1931 (kroatisch), mit einem deutschen Auszug im Bull. internat. acad. yougosl. **25**, 89, 1931.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule, Dresden.)

Steuerung der Glimmentladung an einer Netzkathode mittels einer dritten Elektrode hinter der Kathode.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1931.)

Es wird untersucht, wie sich in den Edelgasen He, Ne, Ar, Kr und den molekularen Gasen H_2, N_2, O_2 bei Bestehen einer Glimmentladung zwischen einer Anode und einer Netzkathode die Ströme und Dunkelräume in dem Raume auf der anderen Seite der Netzkathode verhalten, wenn mit Hilfe einer diesen Raum begrenzenden dritten Elektrode verschiedene Potentiale angelegt werden, und wie sich die Hauptentladung mit Hilfe der Nebenentladung steuern läßt. Bei hohem Kathodenfall wird die Hauptentladung mit zunehmender Spannung der Nebenentladung stark beeinflußt, wenn die dritte Elektrode ebenfalls positiv gegen die Netzkathode gemacht wird. Eine besonders auffallende Beeinflussung liegt außerdem in der Nähe der Potentialgleichheit vor. Bei kleinem Kathodenfall ist die gegenseitige Beeinflussung gering. — Werden Netzkathode und dritte Elektrode unter Zwischenschaltung eines Amperemeters unmittelbar miteinander verbunden, so fließt ein Teil des Stromes der Hauptentladung durch die Netzmaschen zur dritten Elektrode. Er steigt mit abnehmendem Gasdruck und zunehmendem Kathodenfall stark an, beträgt bis zu 40% des Hauptstroms und ist in Edelgasen bei kleinen Kathodenfällen wesentlich größer als in den molekularen Gasen.

In einer vorhergehenden Arbeit ist gezeigt worden, wie sich ein Netzgitter sowohl bei einseitiger als auch bei zweiseitiger Beaufschlagung als Kathode im Vergleich zu einer massiven Kathode verhält[1]). Dabei befand sich das Gitter annähernd in der Mitte zwischen zwei Elektroden. Bei zweiseitig beaufschlagtem Gitter dienten beide parallel als Anoden. Bei einseitig beaufschlagtem war die obere Mg-Elektrode Anode, während das Gitter mit der unteren Eisenelektrode kurzgeschlossen war.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich die Ströme und Dunkelräume in dem Raume zwischen Gitter und Eisenelektrode verhalten, wenn verschiedene Spannungen zwischen beide gelegt werden und wie sie die Hauptentladung auf der anderen Seite des Gitters beeinflussen, d. h. wie weit diese durch die Nebenentladung gesteuert werden kann.

---

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **72**, 8, 1931.

Die Apparatur war die gleiche, wie in der erwähnten Untersuchung, so daß der Kürze halber darauf verwiesen sei. Nur die Schaltung sei in Fig. 1 noch einmal wiedergegeben. Es bedeutet U_h den Kathodenfall und i_h den Strom der Hauptentladung zwischen Mg-Anode und Gitterkathode, U_n und i_n die Spannung und den Strom der Nebenentladung zwischen Gitterelektrode und Eisenelektrode. Mit Hilfe des Potentiometers R konnte U_n kontinuierlich von positiven auf negative Werte geändert werden. Dementsprechend war das i_n messende Instrument ein Zeigergalvanometer mit dem Nullpunkt in der Mitte der Skale und das U_n messende Voltmeter mit einem Umschalter versehen.

I. Die Ausbildung der Nebenentladung bei hohem Kathodenfall der Hauptentladung (über 1000 Volt). Wird bei einseitig beaufschlagtem Gitter und der Mg-Elektrode als Anode die Eisenelektrode mit dem Gitter kurzgeschlossen, so dringen beispielsweise bei He, 0,0982 mm Druck und 1200 Volt Kathodenfall, die durch die Gitterlücken stoßenden Kationen, oder die aus ihnen durch Umladung entstandenen neutralen Atome hoher Energie bis zur Eisenelektrode durch und verfügen dort noch über eine so große Energie, daß sie Elektronen abzulösen vermögen, die nach Durchfliegen eines breiten Astonschen Dunkelraumes durch Anregung eine erste Kathodenschicht erzeugen[1]). Die mit dem Gitter kurzgeschlossene Eisenelektrode wirkt dann als sekundäre Kathode, die mit Kationen aus der Hauptentladung beliefert wird und vor der nur ein schwaches Feld herrscht, das sich aus dem Durchgriffsfeld und einem Raumladungsfeld zusammensetzt. Das Durchgriffsfeld entsteht dadurch, daß die hohe Feldstärke im Fallraum über der Kathode durch die Maschen des Gitters hindurchgreift. In dem erwähnten Beispiel ist die dadurch hervorgerufene Feldstärke etwa 7 Volt/cm. Über sie lagert sich das durch die positive Raumladung der durch das Gitter gestoßenen Kationen erzeugte Feld, über das nichts Näheres bekannt ist.

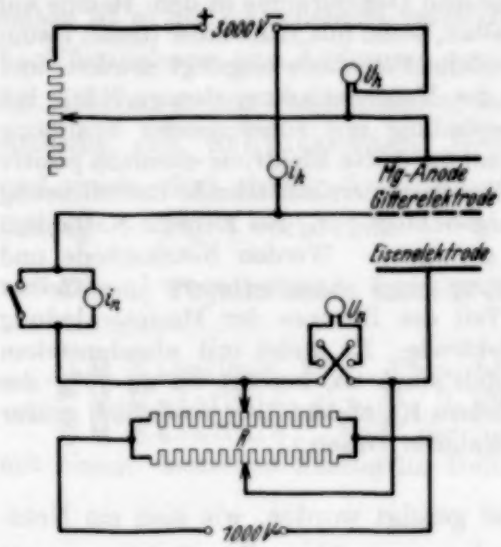


Fig. 1.

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **72**, 28, 1931.

Es fließt ein merklicher Strom zur Eisenelektrode. In dem angeführten Beispiel beträgt er 2,62 mA oder 25% des auf das Gitter fließenden Stromes der Hauptentladung.

Wird nun zwischen die Eisenelektrode und das Gitter eine steigende Spannung gelegt, für die die Eisenelektrode Anode ist, so werden die durch das Gitter stoßenden Kationen immer mehr gebremst und zum Gitter zurückgezogen. Dabei ergeben sich die Erscheinungen der Fig. 2. Bei kleinen positiven Spannungen nehmen der Hauptstrom und der zum Eisen fließende Strom schroff ab, die Dicke des Hauptfallraumes schroff zu. Bei weiter steigender Spannung bleibt der Hauptstrom zunächst konstant, der Strom zum Eisen kehrt sich um und beginnt zum Gitter zu fließen. Schließlich steigen beide stark beschleunigt bis auf den hohen, dem zweiseitig beaufschlagten Gitter entsprechenden Wert an, der erreicht wird, wenn auf beiden Seiten die Kathodenfälle gleich sind (1200 Volt). Der Hauptfallraum nimmt dabei beschleunigt ab. Bereits bei 60 Volt aber beginnt ein Nebenfallraum sich unterhalb des Gitters über das schwache Purpurlicht der positiven Ionen zu lagern. Seine Kante gegen das Nebenglimmlicht ist deutlich abgegrenzt. Seine Dicke steigt, anscheinend von Null ausgehend, verzögert an, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder zu dem gemeinsamen Wert des zweiseitig beaufschlagtem Gitters.

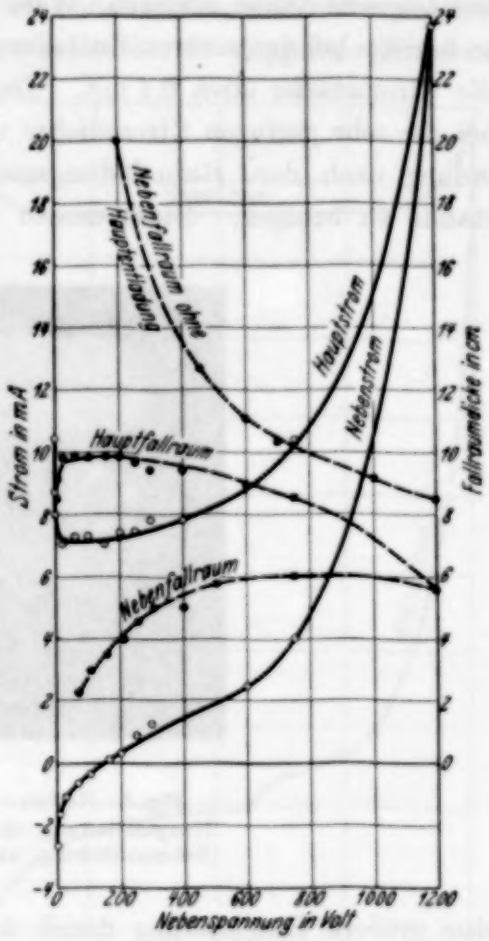


Fig. 2. Helium.
Hauptkathodenfall konstant gleich 1200 Volt.
$p = 0{,}0982$ mm.
——— Ströme. – – – Fallraumdicken.

Fig. 3 zeigt die beiden Fallräume für eine Nebenspannung von 200 Volt. Sie läßt erkennen, daß der untere Fallraum viel schmäler ist als der obere, das Nebenglimmlicht infolge der viel geringeren Stromstärke viel lichtschwächer, aber seine Kante ebenso scharf wie die des Hauptglimmlichtes. In Fig. 2 ist auch die Fallraumdicke des einseitig beaufschlagten Gitters

über dem Kathodenfall aufgetragen. Sie ist viel größer als die des sekundären Fallraumes und nimmt mit steigender Spannung ab.

Die schroffen Änderungen in der Nähe der Spannung Null werden später behandelt. Vorläufig soll nur die Ausbildung des unteren Fallraumes diskutiert werden. Die Erscheinungen der Fig. 2 und 3 lassen sich vielleicht auf folgende Weise erklären: Wäre die obere Entladung nicht vorhanden, so betrüge bei der unteren Entladung bei 200 Volt die Fallraumdicke 20 cm, die Stromstärke etwa 0,1 mA. Die große Fallraumdicke wäre nötig, um bei der sehr geringen Stromdichte und infolgedessen sehr geringen Raumladung nach dem Raumladungsgesetz eine Spannung von 200 Volt zustande zu bringen. Statt dessen wird jetzt von der oberen Entladung

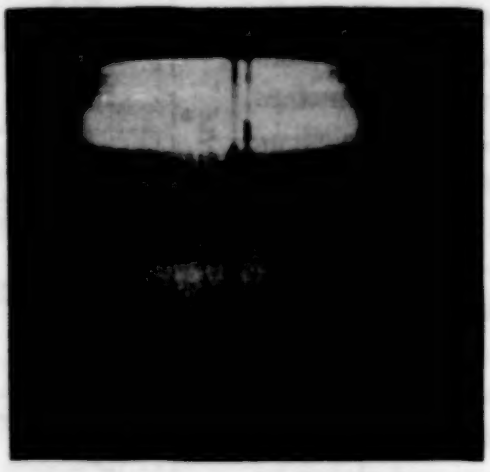


Fig. 3. Helium. $p = 0{,}0982$ mm Hg.
Hauptentladung, oben, 7,2 mA, 1200 Volt.
Nebenentladung, unten, 0,3 mA, 200 Volt.

eine größere Raumladung durch die durchstoßenden Kationen zur Verfügung gestellt. Die Raumladungszone kann also viel dünner, die Stromstärke viel größer sein. Die wirkliche Größe der Stromstärke läßt sich schwer feststellen, denn auch bei 200 Volt Gegenspannung gelangt offenbar noch ein Teil der Kationen als positiver Strom zur Eisenelektrode. Gleichzeitig aber auch die durch Stoß gebildeten Elektronen als negativer Strom. Nur die Differenz beider Ströme ist der Messung unmittelbar zugänglich. Es läßt sich vermuten, daß bei 200 Volt ein Strom von 2 bis 3 mA die Nebenentladung speist. Mit weitersteigender Nebenspannung steigt die Dicke des Nebenfallraumes nur noch wenig, weil jetzt der Nebenstrom ebenfalls kräftig zu steigen beginnt. Bereits bei 200 Volt wirkt die Nebenentladung auf die Hauptentladung zurück, was sich daran erkennen läßt, daß der

Strom der Hauptentladung zu steigen, die Fallraumdicke abzunehmen beginnt.

Es liegt die Annahme nahe, daß die energieverzehrenden Zusammenstöße mit den Gasatomen in Verbindung mit dem bremsenden Gegenfeld die von der Hauptentladung durchstoßenden Kationen sehr schnell abbremsen und zur Umkehr bringen. Diese Annahme ist, wie in den vorhergehenden Arbeiten wiederholt betont worden ist, in doppelter Hinsicht falsch. Erstens gelten die gewöhnlichen Stoßgesetze für schnelle Kationen durchaus nicht, zweitens sind die energiereichen, durch die Maschen stoßenden Teilchen zum Teil nicht Ionen, sondern von ihnen beschleunigte neutrale Atome. Diese vermögen anzuregen und zu ionisieren, lassen sich aber durch elektrische Felder nicht beeinflussen. Sie werden also durch Anlegung des Gegenfeldes nicht gestört.

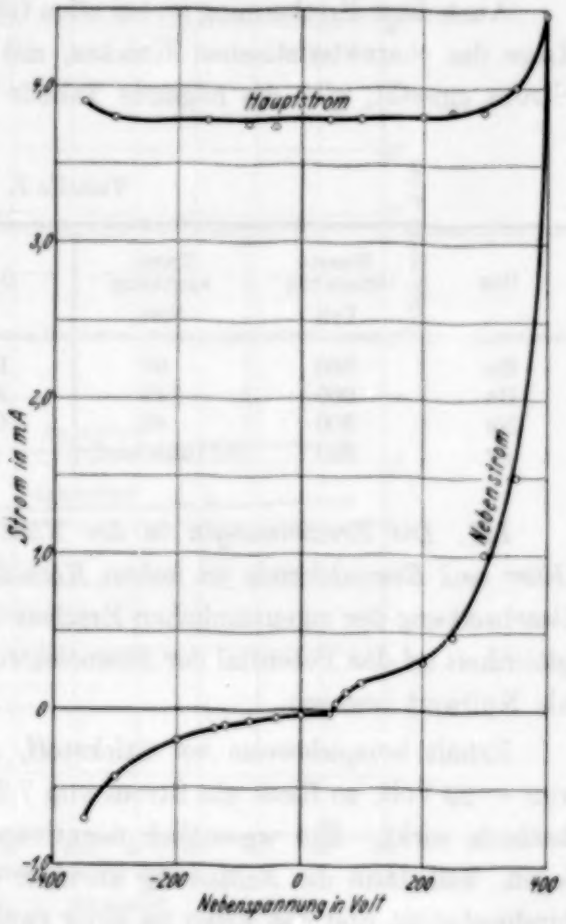


Fig. 4. Wasserstoff.
Hauptkathodenfall konstant, 400 Volt.
$p = 0{,}157$ mm.

Bei den übrigen Gasen sind die Erscheinungen typisch die gleichen wie bei Helium. Bei Wasserstoff ist die Kante des Nebenfallraumes so schlecht ausgeprägt, daß sie nicht sicher zu messen ist.

II. Die Ausbildung der Nebenentladung bei kleinem Kathodenfall der Hauptentladung (300 bis 500 Volt). Als typisches Beispiel sei Wasserstoff, Fig. 4, gewählt. Der Hauptstrom wird hier durch die Vorgänge der Nebenentladung kaum beeinflußt. Erst wenn die Spannung der Nebenentladung der der Hauptentladung nahekommt, beginnt er etwas zu steigen.

Wird der Eisenelektrode ein gegen die Gitterkathode negatives Potential gegeben, so fließt ein mit dem Potential abnehmender Strom zu dem Eisen. Er bleibt noch bestehen, wenn die Spannung umgekehrt wird, so daß das

Eisen zur Anode wird, bis bei 50 Volt mit scharfem Knick der zum Gitter gerichtete Strom einsetzt. Bei weitersteigender Spannung nimmt der Strom beschleunigt zum gemeinsamen Punkt zu.

Die Dunkelräume, die nicht gemessen werden konnten, weil sie größtenteils durch den Gitterring verdeckt wurden, verhalten sich analog. Der Hauptdunkelraum ändert sich kaum. Der Nebendunkelraum steigt mit der Nebenspannung bis auf den gemeinsamen Wert bei 400 Volt an.

Auch diese Erscheinung ist bei allen Gasen typisch die gleiche. Über die Lage des charakteristischen Knickes, mit dem der zum Gitter fließende Strom einsetzt, gibt die folgende Tabelle 1 Auskunft:

Tabelle 1.

Gas	Hauptspannung Volt	Knickspannung Volt	Gas	Hauptspannung Volt	Knickspannung Volt
He	300	60	H_2	400	50
He	600	110	N_2	300	20
Ne	300	40	O_2	400	0
Ar	300	30 (unscharf)			

III. Die Erscheinungen in der Nähe der Potentialgleichheit zwischen Gitter und Eisenelektrode bei hohem Kathodenfall der Hauptentladung. Zur Beschreibung der eigentümlichen Erscheinungen in der Nähe der Potentialgleichheit sei das Potential der Eisenelektrode auf das Potential des Gitters als Nullwert bezogen.

Erhält beispielsweise bei Stickstoff, Fig. 5, das Eisen ein Potential von — 25 Volt, so fließt ein Strom von 7,3 mA zum Eisen, das als Nebenkathode wirkt. Ein wesentlich negativeres Potential läßt sich nicht anlegen, weil dann die Entladung an einer Stelle durch die Gittermaschen hindurchstößt und das Eisen zu einer zweiten Glimmkathode wird. Wird das negative Potential von — 25 Volt verringert, so nimmt der Strom zum Eisen verzögert bis auf 5,0 mA beim Potential Null ab. Sobald aber weiter das Potential wenige Volt positiv gemacht wird, stürzt der Strom schroff ab und kehrt sich bereits bei dem gegenüber der Hauptspannung von 1500 Volt erstaunlich geringem Potential von + 6 Volt um und fließt zum Gitter.

Analog verhält sich auf der anderen Seite des Gitters der Hauptstrom. Auch er stürzt bei der geringen Änderung des Nebenpotentials um 6 Volt trotz des konstantbleibenden Hauptkathodenfalles von 12,2 auf 3,0 mA

ab. Im Einklang damit nimmt die Fallraumdicke schroff von 10,2 auf 15,2 cm zu.

Hier liegt also die Möglichkeit vor, mit 6 Volt Ströme zu steuern, die durch 1500 Volt getrieben werden. Es soll vorläufig auf den zweifellos verwickelten Erklärungsversuch verzichtet werden. In den anderen Gasen spielen sich ganz ähnliche Erscheinungen ab. Besonders erstaunlich sind

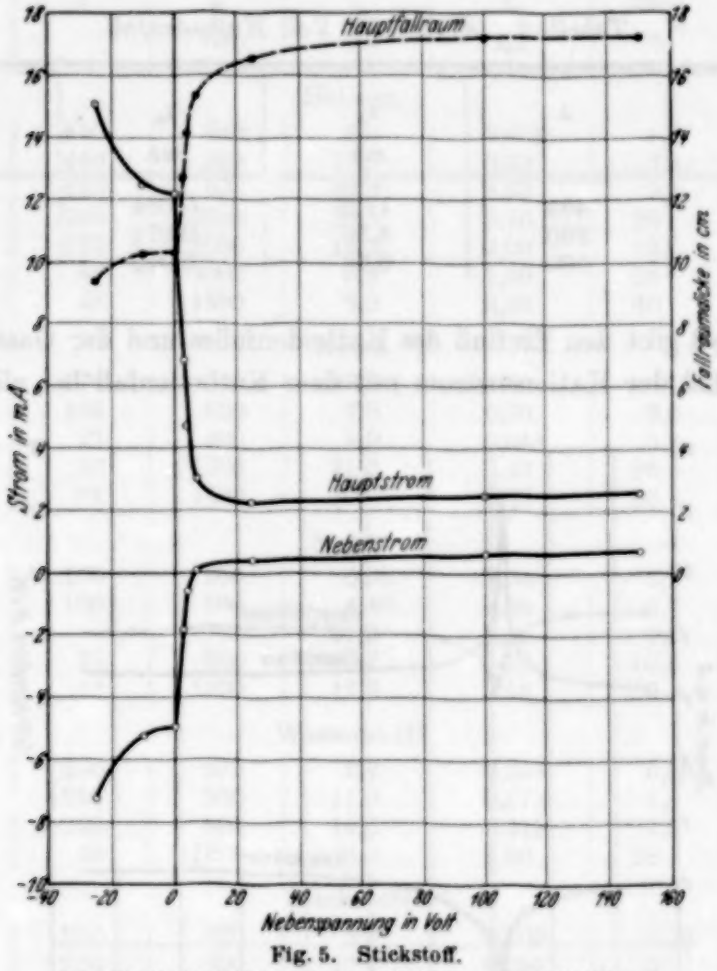


Fig. 5. Stickstoff.
Hauptkathodenfall konstant, 1500 Volt. $p = 0{,}01018$ mm.

sie bei Argon, Fig. 6. Hier hat sowohl der Strom der Hauptentladung als auch der der Nebenentladung in der Nähe der Spannung Null eine Spitze, der eine inverse Spitze der Fallraumdicke entspricht.

IV. Die bei unmittelbar mit dem Gitter verbundener Eisenelektrode zu dieser fließenden Ströme. Die durch die Maschen stoßenden positiven Ionen müssen einen Weg von 210 mm oder λ freien Weglängen schneller Ionen zurücklegen, um zur Eisenelektrode zu gelangen. Im folgenden wird gezeigt, wie groß dieser Strom bis zur Eisenelektrode gelangender

positiver Ionen in Prozenten des von der Netzkathode aufgenommenen Stromes positiver Ionen ist, wenn sich Netzkathode und Eisenelektrode auf gleichem Potential befinden. Dieser Strom hängt vom Gasdruck, Gasart und Kathodenfall ab. Tabelle 2 zeigt seine Abhängigkeit vom Gasdruck für Argon und geringen Kathodenfall. Die Stromstärke steigt mit abnehmendem Gasdruck schnell an.

Tabelle 2. Argon, 300 Volt Kathodenfall.

p mm Hg	λ	i_h mA	i_n mA	$100\,\frac{i_n}{i_h}$ %
0,174	485	17,2	0,054	0,32
0,0930	260	4,36	0,074	1,7
0,0357	100	0,68	0,040	5,9

Tabelle 3 gibt den Einfluß des Kathodenfalles und der Gasart wieder. Sie zeigt, daß der Kationenstrom mit dem Kathodenfall bei allen Gasen,

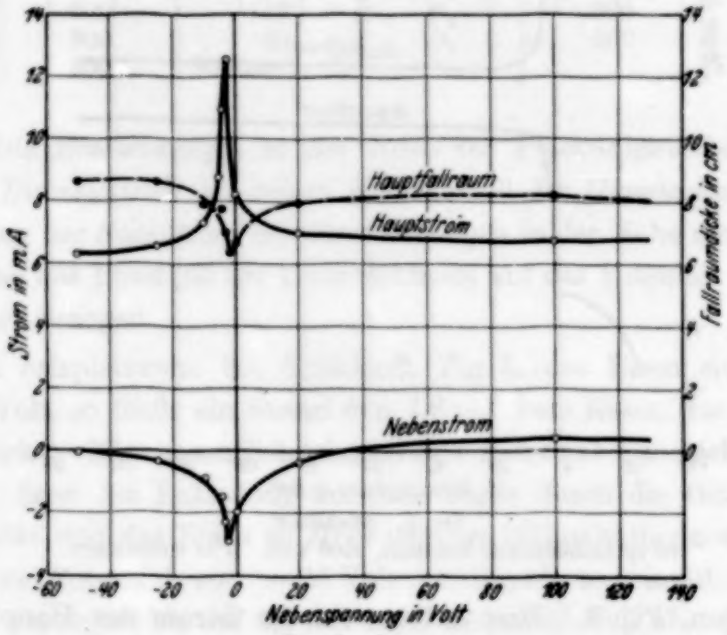


Fig. 6. Argon.
Hauptkathodenfall konstant, 1200 Volt. $p = 0{,}0167$ mm.

mit Ausnahme von Sauerstoff, kräftig ansteigt, am stärksten bei Helium. Dabei besteht zweifellos bei höherem Kathodenfall ein Teil des Stromes aus den Elektronen, die durch die positiven Ionen auf ihrem Wege zur Eisen-Elektrode im Gase durch Stoß erzeugt sind. Daß diese langsamen Elektronen im Sauerstoff sogleich wieder eingefangen werden, ist wohl der

Grund dafür, daß bei Sauerstoff der Strom mit dem Kathodenfall bei hohen Gasdrucken und kleinem Kathodenfall nicht steigt. Bei kleinen Gasdrucken und hohem Kathodenfall sind das durchgreifende Feld und

Tabelle 3.

p mm Hg	λ	U Volt	i_h mA	i_n mA	$100\,\frac{i_n}{i_h}$ %	U_g Volt
			Helium.			
0,444	440	240	2,3	0,028	1,2	40
0,444	440	400	13,5	0,47	3,5	89
0,444	440	600	43,0	4,02	9,4	144
0,1985	198	1000	28,9	5,76	20	—
0,139	136	1000	13,2	3,00	23	—
0,0982	97	1000	5,8	1,60	28	150
0,0491	48	1500	9,8	3,93	40	—
			Neon.			
0,1205	176	600	38,5	1,80	4.7	—
0,0721	105	600	7,8	0,70	9,0	—
0,0502	73	400	1,0	0,058	5.8	25
0,0359	52	1200	21,2	5,43	26	—
0,0215	31	1400	10,0	3,33	33	—
			Argon.			
0,0357	100	300	0,68	0,04	5,9	28
0,0357	100	500	4,40	0,30	6.7	36
		700	11,2	0,84	7,6	33
0,0268	75	800	10,7	1,10	10,3	—
0,0152	42	1200	12,3	3,18	26	—
			Wasserstoff.			
0,157	250	375	2,2	0,013	0,58	33,5
0,157	250	500	11,0	0,179	1,6	47,0
0,157	250	600	19,5	0,542	2,9	53,3
0,0310	49	1200	6,8	1,90	28	—
			Stickstoff.			
0,0859	250	320	2,3	0,009	0,39	19,0
0,0859	250	400	10,7	0,054	0,51	33,5
0,0859	250	550	36,0	0,392	1,1	48,5
0,0288	85	800	7,75	1,10	14,2	—
0,02038	60	1000	7,2	1,40	19,4	—
0,01018	30	1500	12,2	4,90	40	—
			Sauerstoff.			
0,108	295	400	24,8	0	0	0
0,0719	200	500	18,3	0,12	0,65	—
0,0547	150	375	1,65	0,0078	0,47	6,5
		450	9,30	0,0281	0.30	12,4
		550	22,0	0,0791	0,36	19,0
0,0294	80	700	12,8	0,73	5,7	—
0,0190	52	1000	11,3	2,0	17,7	—
0,0122	33	1500	11,2	3,27	29	—

die freien Weglängen bereits so groß, daß die Elektronen eine schützende Geschwindigkeit erreichen, ehe sie gefangen werden.

Endlich enthält Tabelle 3 noch die Gegenspannung U_g, die nötig ist, um den Strom zwischen der Netzkathode und der Eisenelektrode auf Null zu bringen. Sie steigt mit dem Kathodenfall verzögert an, bei Argon ist sie sogar nahezu konstant.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und Herrn Dr. Karl Mey, Direktor bei der Osram-Gesellschaft, durch deren Unterstützung mit Apparaten und Mitteln diese Versuche möglich wurden, möchten wir auch an dieser Stelle danken.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Anregung von Spektrallinien durch den Stoß langsamer positiver Ionen.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1931.)

Mit Hilfe einer Netzkathode von 1400 qcm Oberfläche werden durch eine einseitige Glimmentladung in den Gasen He, Ne, Ar, Kr, H_2, N_2, O_2 positive Ionen erzeugt, die nach Durchstoßen durch die Netzmaschen unterhalb des Gitters als Kanalstrahlen die Gase zum Leuchten anregen. Dabei zeigt sich, daß in Ar bei 300 Volt Kathodenfall keine Argonlinien, sondern nur H_α, H_β, H_γ des in Spuren als Verunreinigung vorhandenen Wasserstoffs angeregt werden. Bei He werden die Linien 4471 und 3809 bei 300 Volt eben merklich, bei 700 Volt nebst einigen anderen Linien deutlich angeregt. Wird etwas Wasserstoff zugesetzt, so erscheint die Balmerserie mit ganz überwiegender Intensität von H_α. Bei Neon wird das gesamte Spektrum durch die positiven Ionen sehr hell angeregt, bei Krypton hauptsächlich Linien zwischen 4376 und 4274. Bei Stickstoff beginnen die stärksten Banden zwischen 400 und 700 Volt aufzutreten, bei Wasserstoff ist bei 500 Volt nur die Balmerserie mit überwiegender Intensität von H_α vorhanden. Bei Sauerstoff und 500 Volt sind keinerlei Linien in der Kanalstrahlzone zu sehen. — Bei Neon und Krypton setzt die Anregung durch den Stoß positiver Ionen im Hittorfschen Dunkelraum mit scharfer Kante ein. Z. B. ist bei Neon und 1300 Volt Kathodenfall nur noch die dem Glimmlicht zugekehrte Hälfte des Fallraumes dunkel, die der Kathode zugekehrte leuchtet in hellziegelrotem Kanalstrahlenlicht. Bei Krypton ist die Kanalstrahlzone bläulichgrün. Eine Ausmessung der Einsatzkante dieser Kanalstrahlzone zeigt, daß sie stets da liegt, wo die aus dem Glimmlicht kommenden positiven Ionen eine Spannung von nicht ganz 300 Volt bei Neon und nicht ganz 200 Volt bei Krypton durchlaufen haben. Bei diesen Spannungen steigen also die Anregungsfunktionen der positiven Ionen beider Gase in ihren Gasen schroff an. — In Stickstoff, Wasserstoff, Xenon sind die Kanalstrahlzonen im Fallraum ebenfalls vorhanden, aber ohne scharfe Einsatzkante, bei Argon, Helium, Sauerstoff sind sie nicht deutlich wahrnehmbar.

Während die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen ist, liegt über die Anregung von Spektrallinien durch den Stoß langsamer positiver Ionen kaum irgendwelches Material vor. Der Grund liegt darin, daß beim üblichen Verfahren der Herstellung von Kanalstrahlen mit Hilfe einer durchbohrten Kathode und bei den dazu angewandten Gefäßabmessungen bei langsamen Kanalstrahlen die Leuchtintensitäten so gering sind, daß Spektralaufnahmen unerträglich lange Belichtungszeiten erfordern würden.

Sehr viel günstigere Verhältnisse bieten sich bei Benutzung des in Fig. 1 wiedergegebenen sehr großen Rezipienten von 42 cm Innendurchmesser und 50 cm Höhe mit einem Rauminhalt von 54 Litern. Die Grundplatte dieses Rezipienten besteht aus Schmiedeeisen und kann als Elektrode dienen. Oben im Rezipienten befindet sich eine 1 cm dicke kreisförmige Scheibe aus Elektronmetall (Mg-Al) als zweite Elektrode und zwischen beiden eine den Querschnitt vollkommen ausfüllende Elektrode aus Nickelnetz von 0,3 mm Drahtdurchmesser und 1,37 mm Maschenweite. Eine derartige Netzelektrode verhält sich als Kathode einer Glimmentladung einer massiven Kathode insofern ganz analog, als sich vor ihr der normale Dunkelraum ausbildet; wenn die Dunkelraumdicke groß gegen die Maschen-

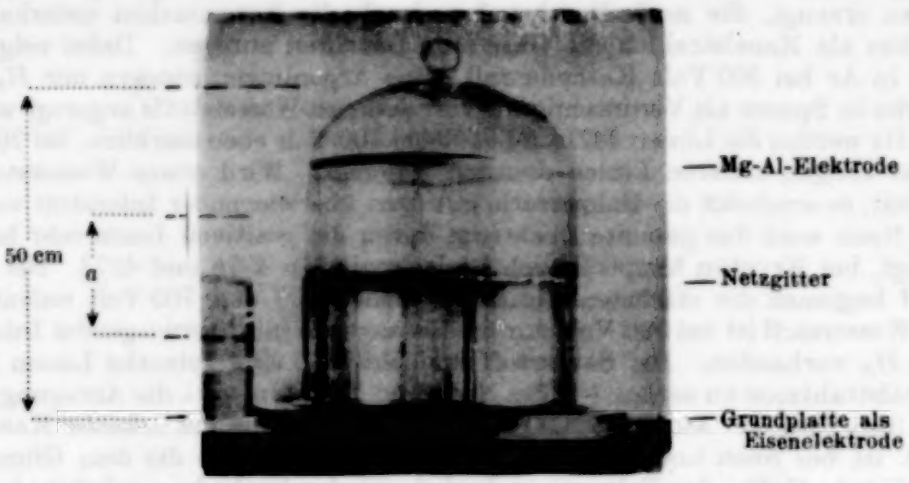


Fig. 1.

weite ist. Nur der Astonsche Dunkelraum fehlt aus naheliegenden Gründen. Ferner ist die Strom-Spannungsbeziehung eine andere als für eine massive Kathode, was in einer anderen Untersuchung näher behandelt wird[1]), hier ohne Interesse ist.

Für die Untersuchung spektraler Anregung durch positive Ionen bot diese Anordnung den außerordentlichen Vorteil, daß die im Fallraum beschleunigten positiven Ionen zum großen Teil in dem ganzen Querschnitt von rund 1400 cm^2 durch die Netzmaschen hindurch in den darunter befindlichen Raum stießen und dort ohne jede Störung durch gleichzeitige Elektronenstoßanregung das Füllgas zum Leuchten anregten. Es gelang auf diese Weise, bei Kathodenfällen bis hinab zu 300 Volt und damit Kationengeschwindigkeiten entsprechend etwa 250 Volt (denn die durch Netzmaschen stoßenden Kationen können nicht den vollen Kathodenfall

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. 1931 (im Druck).

ausnutzen) ein für Spektralaufnahmen genügend helles Leuchten zu erhalten. Und zwar wurde für diese Aufnahmen ein sehr stark verkleinertes scharfes Bild des Rezipienten auf den Spalt des genau in der Höhe des Gitters angeordneten Spektralapparates entworfen, so daß im Spektrum untereinander die Linien des negativen Glimmlichtes, der dunklen Zone, der ersten Kathodenschicht der Glimmentladung über dem Netz und darunter die von den positiven Ionen unter dem Netz angeregten Spektrallinien auf der Platte erschienen.

Bereits die Beobachtung mit dem Auge ergab unter dem Netz in der Kanalstrahlzone eine von der Farbe der Glimmentladung oberhalb des Netzes völlig abweichende Farbe. Dabei war höchst erstaunlich, bis zu welcher Tiefe dieses Leuchten sichtbar war. Schon bei 400 bis 500 Volt Kathodenfall reichte es bei den meisten Gasen Hunderte von freien Weglängen in den Raum unter der Netzkathode hinab, ein Beweis, daß die landläufigen Vorstellungen, wonach ein Ion beim Stoß gegen ein Atom gleicher Masse im Mittel die Hälfte seiner Energie verliert, hier völlig falsch sein müssen. Darauf wird an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Unmittelbar nach dem Zusammensetzen der Apparate, als mit He gespült wurde, zeigte sich ein sehr lichtstarkes Kationenanregungsleuchten von wunderbarer, tief purpurroter Farbe. Als nach vollendeter Reinigung die Versuche mit He wiederholt werden sollten, gelang es zunächst auf keine Weise, dieses Leuchten wieder zu erhalten. Die Schuld wurde zunächst auf irgendeine geheime Verunreinigung des He geschoben und immer wieder mit neuer Füllung gearbeitet, aber ohne jeden Erfolg. Schließlich half der Gedanke weiter, daß umgekehrt vielleicht gerade anfangs eine Verunreinigung vorhanden gewesen sei und das Leuchten hervorgerufen habe. Es wurde dem ganz reinen He eine geringe Menge Wasserstoff zugesetzt und sofort erschien das purpurne Leuchten in voller Schönheit wieder und entpuppte sich als Folge einer fast ausschließlichen Anregung der roten Wasserstofflinie H_α.

I. Die Spektralaufnahmen. Zu den Aufnahmen ist allgemein folgendes zu bemerken: Die Breite der von den Aufnahmen erfaßten Entladungsstrecke, also die maximale Länge der Spektrallinien, entspricht der Strecke *a* in der Fig. 1 und umfaßt etwa 14 cm. Die Glimmentladung war fast stets oben, der Raum, in dem die langsamen Kanalstrahlen das Gas anregten, unten. Geht man also auf den Spektralaufnahmen von oben nach unten, so sieht man die einzelnen Spektrallinien oben früher oder später je nach den Anregungsbedingungen aus dem das Glimmlicht oben begrenzende

Faradayschen Dunkelraum herauswachsen, sich zur vollen Intensität des negativen Glimmlichtes entwickeln, wobei dieses je nach Gasdruck und Kathodenfall schmäler oder breiter ist. Auf das Glimmlicht folgt der Hittorfsche Dunkelraum, in den einige Linien mit nur wenig verringerter Intensität übergehen, während andere in ihm fast völlig verlöschen, wie beispielsweise aus Fig. 3 zu sehen ist. Auf den Dunkelraum folgt eine völlig linienlose Zone, die durch die auf einen 1 cm breiten Ring gespannte Netzkathode hervorgerufen wird, und darunter endlich das von den langsamen Kanalstrahlen angeregte linienarme Spektrum, das sich vielfach noch über die vom Spektrographen erfaßte Zone nach unten erstreckt. Soweit erforderlich, sind zur Orientierung an einzelne markante Linien die Wellenlängen in Å angeschrieben. Im einzelnen zeigen die Aufnahmen folgendes:

1. *Argon.* Fig. 2, 305 Volt. Die Aufnahme zeigt, daß bei diesem Kathodenfall keine einzige Argonlinie im Kanalstrahlspektrum sichtbar ist, dagegen H_α, H_β, H_γ des Wasserstoffs sehr deutlich ausgeprägt sind, und zwar H_α mit überwiegender Intensität. Der Wasserstoff war in Spuren als Verunreinigung im Rezipienten vorhanden.

Der Dunkelraum war bei dieser Aufnahme sehr schmal gewählt, um eine hohe Stromdichte und nicht zu große Belichtungszeit zu bekommen. Er wird größtenteils von dem Eisenring verdeckt, auf den die Netzkathode gespannt ist. Deutlich zu sehen ist, daß die verschiedenen Linien des Glimmlichtes sehr verschieden weit in den Faradayschen Dunkelraum hineinreichen, also sehr verschiedene Anregungsspannung haben. Der Gesamteindruck des Kationenleuchtens (der Wasserstoffverunreinigung) war rosa.

2. *Helium.* Fig. 3 zeigt in der Kanalstrahlzone nur von den Linien 4471 und 3809 eben merkliche Andeutungen, während bei Fig. 4 bei 700 Volt diese Linien neben einigen anderen deutlich hervortreten. Heliumatome werden also durch langsame Heliumionen nur sehr wenig angeregt. Der Dunkelraum ist bei diesen Aufnahmen wesentlich breiter als in Fig. 2. In Fig. 3 ist deutlich zu sehen, daß eine Anzahl Linien an der Glimmkante plötzlich aufhören, während die stärkeren Linien durch den Dunkelraum hindurchgehen. Daß die Intensität dieser starken Linien im Dunkelraum ebenso groß erscheint, wie im Glimmlicht, liegt daran, daß sie im Glimmlicht sehr stark überexponiert sind, um die Kanalstrahllinien zu erhalten. In Wirklichkeit sind sie natürlich im Dunkelraum viel schwächer als im Glimmlicht.

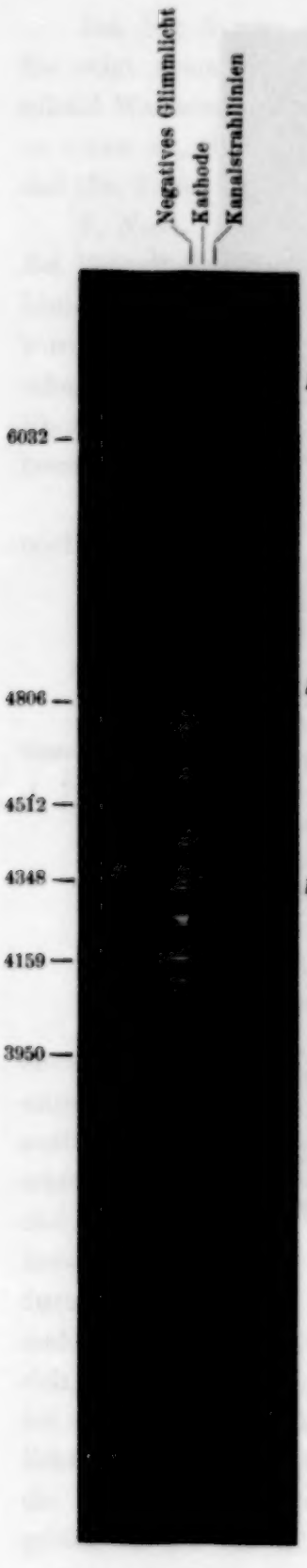


Fig. 2. Argon. 305 Volt. 41 mA. $p = 0{,}198$ mm Hg. $t = 1{,}5$ h.

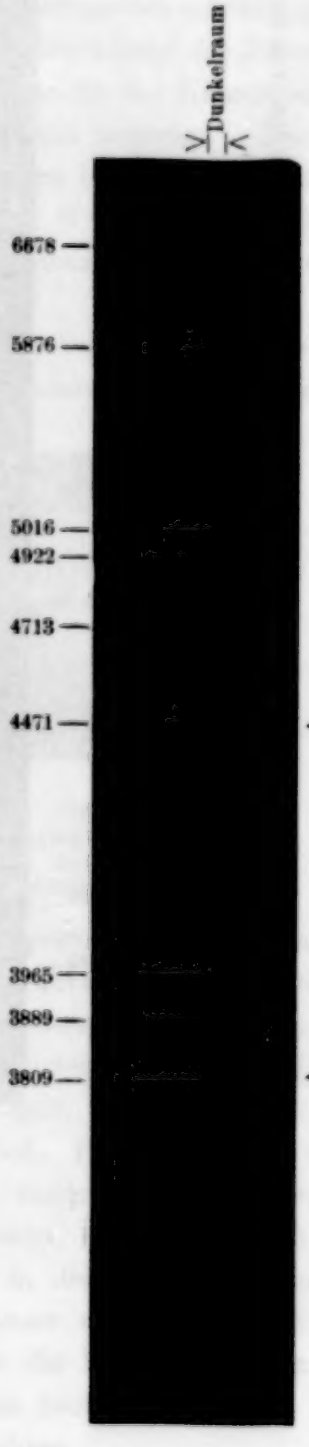


Fig. 3. Helium. 300 Volt. 10,5 mA. $p = 0{,}387$ mm Hg. $t = 1{,}5$ h.

Fig. 4. Helium. 700 Volt. 73 mA. $p = 0{,}387$ mm Hg. $t = 25$ min.

Fig. 5 Helium + 6,5 % Wasserstoff. 550 Volt. 38 mA. $p = 0{,}414$ mm Hg. $t = 1$ h.
Kanalstrahlzone oben, Glimmlicht unten.

Fig. 6. Neon. 1300 Volt. 17 mA. $p = 0{,}0402$ mm Hg. $t = 1{,}5$ h.

Bei Fig. 5 war die Kanalstrahlzone oben, das Glimmlicht unten. Sie zeigt ebenso wie Fig. 2, daß die Balmerserie kräftig angeregt wird, sobald Wasserstoff zugegen ist, und zwar überwog hier, was in Fig. 5 nicht zu sehen ist, die Intensität der Linie H_α die der anderen Linien so sehr, daß die Farbe der Kanalstrahlzone ein schönes reines Purpur war.

3. *Neon.* Fig. 6 zeigt das Spektrum der Neonentladung bei 1300 Volt. Bei kleinen Spannungen werden in der Kanalstrahlzone ganz die gleichen Linien mit geringerer Intensität angeregt. Die relativ hohe Spannung wurde gewählt, um eine andere bei Neon besonders gut ausgeprägte Erscheinung zu zeigen. Die Fig. 6 wird in Verbindung mit Fig. 7, die eine Photographie der Glimmentladung darstellt, deren Spektrum Fig. 6 ist, besser verständlich.

Fig. 7 zeigt, daß bei 1300 Volt vom Hittorfschen Dunkelraum nur noch knapp die Hälfte vorhanden ist. Der größere untere Teil wird von

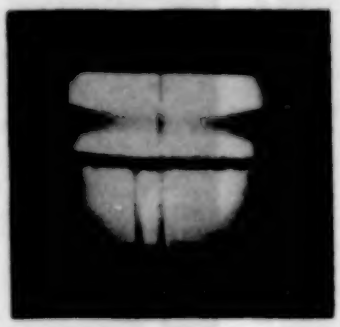


Fig. 7. Neon.
Photographie der Entladung, deren Spektrum in Fig. 6 wiedergegeben ist.

einem sehr schönen hellen ziegelroten Leuchten ausgefüllt, das sich in den unteren Kanalstrahlenraum unverändert fortsetzt und ihn fast völlig ausfüllt. Die Kante, mit der diese helle Zone gegen den Dunkelraum einsetzt, ist so scharf (viel schärfer, als es nach Fig. 7 den Anschein hat), daß sie sich gut messen läßt, worüber in der zweiten Hälfte dieser Arbeit Näheres berichtet wird. Fig. 6 zeigt, daß sämtliche im Glimmlicht durch die Elektronenstöße angeregten Linien im Dunkelraum zunächst mehr oder weniger verblassen, dann plötzlich wieder auftreten und sich mit großer Intensität in die Kanalstrahlzone fortsetzen. Während bei den bisherigen Aufnahmen die Glimmlichtlinien immer stark überlichtet werden mußten, um die Kanalstrahllinien zu bekommen, ist hier die Intensität der durch den Stoß der positiven Ionen angeregten Linien größer als die des Glimmlichtes.

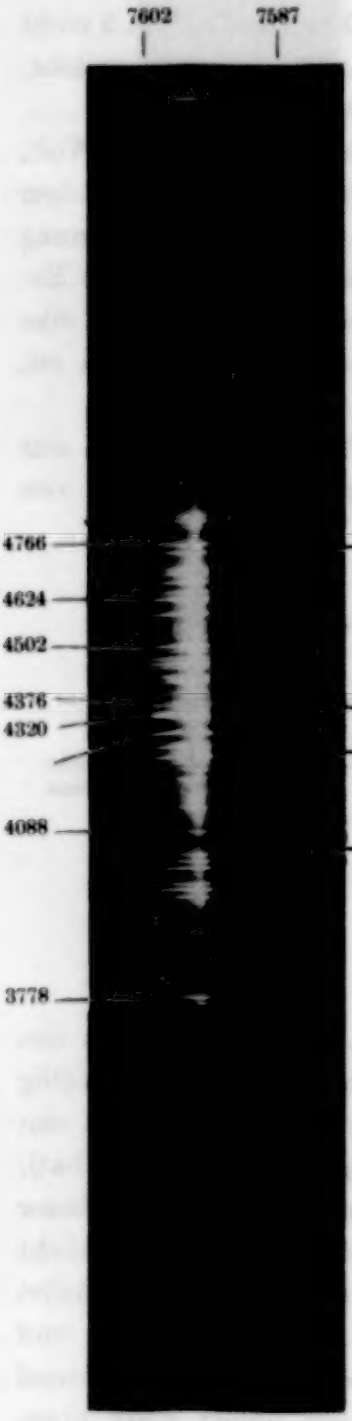


Fig. 8. Krypton. 500 Volt. 30 mA. $p = 0{,}100$ mm Hg. $t = 1$ h.

Fig. 9. Stickstoff. 400 Volt. 25 mA. $p = 0{,}150$ mm Hg. $t = 1{,}5$ h.

Fig. 10. Stickstoff. 700 Volt. 58 mA. $p = 0{,}0645$ mm Hg. $t = 0{,}75$ h.

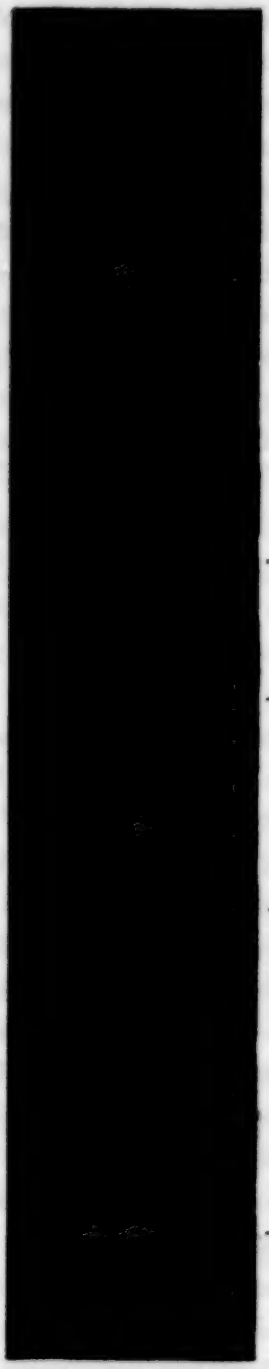


Fig. 11. Wasserstoff. 500 Volt. 100 mA. $p = 0{,}444$ mm Hg. $t = 0{,}6$h. Kanalstrahlzone oben, Glimmlicht unten.

Fig. 12. Sauerstoff. 500 Volt. 35 mA. $p = 0{,}102$ mm Hg. $t = 2$h.

4. *Krypton.* Fig. 8 enthält eine Aufnahme bei 500 Volt. Die eigentliche Zone des negativen Glimmlichtes ist hier sehr hell. Im Kanalstrahlenlicht finden sich vorwiegend Linien zwischen 4376 und 4274 sowie noch eine Linie im Grün. Dementsprechend ist die Farbe ein bläuliches Grün. Die Größe der Anregung liegt zwischen der bei Neon und Argon oder Helium. Bei höherem Kathodenfall setzt die bläulichgrüne Kanalstrahlzone wie bei Neon im Fallraum mit scharfer Kante ein.

5. *Stickstoff.* Fig. 9 und 10 zeigen, daß bei 400 Volt nur H_α, H_β, H_γ des als Verunreinigung vorhandenen Wasserstoffs, dagegen noch keine Stickstofflinien oder Banden mit merklicher Intensität angeregt werden. Bei 700 Volt beginnen deutlich Stickstoffbanden aufzutreten.

6. *Wasserstoff.* Bei dem relativ hohen Gasdruck, bei dem das Spektrum der Fig. 11 aufgenommen worden ist, ist der Dunkelraum durch den Gitterring verdeckt. Die Figur zeigt, daß auch bei Wasserstoff selbst durch die positiven Ionen lediglich H_α, H_β, H_γ angeregt wurden, und zwar H_α mit überwiegender Intensität. Die Farbe der Kanalstrahlzone ist dementsprechend rot.

7. *Sauerstoff.* Fig. 12 zeigt, daß von den Linien des Sauerstoffs bei 500 Volt keine einzige durch den Stoß positiver Sauerstoffionen merklich angeregt wird.

II. Die Kanalstrahlenschicht im Dunkelraum vor der Kathode. Bei der Glimmentladung ist die sogenannte erste Kathodenschicht bekannt, die sich an den Astonschen Dunkelraum anschließt. Sie ist ein Bild des Verlaufs der Elektronen-Anregungsfunktion der einzelnen Spektrallinien. Der Beginn der Anregung bildet die Grenze gegen den Astonschen Dunkelraum, das schnell erreichte Maximum der Anregungsfunktion gibt die größte Helligkeit der ersten Kathodenschicht, der Abfall der Anregungsfunktion hinter dem Maximum den Übergang in den eigentlichen Hittorfschen Dunkelraum. Hieraus folgt, daß die erste Kathodenschicht im Vergleich zum übrigen Dunkelraum um so breiter und besser ausgebildet ist, je kleiner die Feldstärke, also je niedriger der Kathodenfall ist. Sie ist also am stärksten beim normalen Kathodenfall entwickelt. Im anomalen Gebiet zieht sie sich mit steigendem Kathodenfall nebst dem Astonschen Dunkelraum nach der Kathode hin zusammen und verblaßt, wenn die Zone kräftiger Anregung klein gegen eine mittlere freie Elektronenweglänge wird.

An ihre Stelle tritt bei höheren Kathodenfällen eine neue Leuchtschicht, die nicht durch Elektronenstoß, sondern durch den Stoß positiver Ionen hervorgerufen wird und deren Helligkeit nach der Kathode hin ansteigt und an der Kathodenoberfläche ihren größten Wert erreicht.

Die Spektralaufnahmen der Fig. 2 bis 12 lassen direkt ablesen, in welchen Gasen diese Zone gut, in welchen sie kaum sichtbar ist. Fig. 6 zeigt sie unmittelbar in Neon.

In Argon, Helium, Sauerstoff ist sie selbst bei hohem Kathodenfall nicht deutlich ausgeprägt. In Stickstoff, Wasserstoff, Xenon (das leider wegen eines Versuchsunfalles nicht spektral untersucht werden konnte) ist sie deutlich vorhanden, aber ohne scharfe Einsatzkante gegen das Glimmlicht. In Krypton ist sie gut und in Neon besonders scharf ausgeprägt. In beiden Gasen wurde die Einsatzkante zugleich mit der Glimmlichtkante mit Hilfe eines Kathetometers gemessen. Ist U der Kathodenfall, i die Stromstärke, p der Gasdruck, d die Dicke des Hittorfschen Dunkelraums und x die Dicke der Kanalstrahlzone, so ergab sich beispielsweise in Neon folgende Meßreihe:

Tabelle 1.

p mm Hg	i mA	U Volt	d cm	x cm	$\left(\frac{x-d}{d}\right)^2 \cdot U$ Volt
0,121	6,0	390	3,15	0,40	297
0,121	15,0	500	2,75	0,69	280
0,0725	12,0	700	4,36	1,68	268
0,0458	4,5	900	8,63	4,12	246
0,0438	19,4	1200	7,35	4,17	225

Ist die Kanalstrahlzonenkante diejenige Stelle, an der die Energie der Kationen so groß geworden ist, daß sie kräftig anzuregen vermögen, so ist zu erwarten, daß sie bis zu dieser Stelle stets annähernd die gleiche Spannung durchlaufen haben. Eine genaue Berechnung dieser Spannung ist nicht möglich, da der Feldstärkenverlauf vor einer Gitterkathode noch weniger genau bekannt ist, als der vor einer massiven Kathode. Wird zur überschläglichen Berechnung angenommen, daß die Feldstärke von der negativen Glimmkante geradlinig zur Kathode ansteigt, wie Aston es für eine massive Kathode gefunden hat und wird das Potential der Glimmkante mit Null, das der Kathode mit $-U$ bezeichnet, so ist das Potential an der Kanalstrahlzonenkante $-\left(\frac{\alpha-d}{d}\right)^2 \cdot U$. Dieser Wert ist in Tabelle 1 eingetragen. Die Mittel aus einer größeren Anzahl Messungen bei verschiedenen Spannungen finden sich in Tabelle 2.

In Anbetracht des rohen Berechnungsverfahrens und des Umstandes daß die Beobachtungsfehler durch das Quadrieren verdoppelt werden, erscheint die Einsatzspannung der Zone hinreichend konstant, wenn auch

ein Gang unverkennbar ist. In Übereinstimmung mit Tabelle 2 steht die Tatsache, daß bei einer massiven Kathode die rote Kanalstrahlzone etwas unterhalb von 300 Volt aus der Kathode herauszuwachsen beginnt.

Tabelle 2.

U Volt	$\left(\frac{x-d}{d}\right)^2 \cdot U$ Volt	U Volt	$\left(\frac{x-d}{d}\right)^2 \cdot U$ Volt
400	308	900	256
500	298	1000	215
600	297	1200	211
700	273	1500	272
800	257		

Es ergibt sich also: Bei nicht ganz 300 Volt liegt ein plötzlicher scharfer Anstieg der optischen Anregungsfunktion von Neonionen in Neon.

Für Krypton ergibt sich auf die gleiche Weise:

Tabelle 3.

U Volt	$\left(\frac{x-d}{d}\right)^2 \cdot U$ Volt	U Volt	$\left(\frac{x-d}{d}\right)^2 \cdot U$ Volt
400	196	700	111
500	142	900	164
600	136	1000	198

Es liegt also der plötzliche Anstieg der Anregungsfunktion von Kryptonionen in Krypton etwas unterhalb von 220 Volt. Der Gang der Werte ist hier wesentlich größer als bei Neon, ein Zeichen, daß das einfache Berechnungsverfahren hier weniger brauchbar ist als dort. Der sicherste Wert ist der bei der kleinsten Spannung, da dort der mögliche Fehler am kleinsten ist.

Zum Schluß möchten wir auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie Herrn Dr. Mey, Direktor der Osram-Gesellschaft, für die Überlassung von Apparaten und Mitteln für diese Versuche bestens danken.

Ferner sind wir Herrn Prof. Dr. Wiedmann für die Überlassung eines Spektrographen und bereitwillige Hilfe bei der Ausmessung der Spektralaufnahmen zu großem Dank verpflichtet.

Endlich danken wir der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth für die Überlassung von Krypton und Xenon.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

Bandenspektra negativer Ionen.

Von **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1931.)

Mit Hilfe des spektroskopischen Verschiebungssatzes wird es wahrscheinlich gemacht, daß die bekannt gewordenen Bandenspektren der ionisierten Be- und Mg-Hydride den *negativen* Ionen $(BeH)^-$ und $(MgH)^-$ angehören. Mit den gleichen Argumenten wird geschlossen, daß bei den Hydriden CuH, AgH, AuH, ZnH^+, CdH^+ und HgH^+ an der Bindung vier Elektronen beteiligt sind, so daß sich die Elektronenterme im Molekül nicht auf dem Grundzustand $(s^2p^6d^{10})\,s$ des Atoms aufbauen können, sondern wahrscheinlich auf $(s^2p^6d^8)s^2p$.

Spektra negativ geladener Gasionen sind bisher weder bei den Atomen noch bei den Molekülen bekannt geworden. Man hat zwar häufig versucht, gewisse diffuse Emissionsspektra der Halogene als solche „Elektronenaffinitätsspektren" zu deuten, aber jeder Versuch in dieser Richtung mußte, sobald er gemacht wurde, schon wieder aufgegeben werden. So kommt es, daß wir bis heute mit Sicherheit noch kein Spektrum eines negativen Gasions kennen. Es ist aber durchaus nicht einzusehen, weswegen ihre Existenzmöglichkeit geleugnet werden sollte, sind doch negative Ionen mehr als einmal nachgewiesen worden, ihre Stabilität (Lebensdauer) ist dabei keineswegs gering und auch sonst läßt sich kein plausibler Grund angeben, gerade bei negativ geladenen Ionen gequantelte Elektronen-Schwingungs- und Rotationszustände zu leugnen, wo wir sie bei den neutralen und positiv geladenen Molekülen (Atomen) schon so lange kennen[1]). Ich möchte nun im folgenden einige Argumente bringen dafür, daß bei den bekannt gewordenen Spektren der ionisierten BeH- und MgH-Moleküle solche negative Ionen tatsächlich als Träger in Betracht kommen. Die Argumente sind praktisch die gleichen, wie ich sie bereits vor Jahren benutzte, als im Anfangsstadium der Bandenspektroskopie noch ein heißer Kampf um die richtige Bestimmung eines Bandenträgers entbrannt war. Sie wurden von mir damals auch angewandt zum Nachweis des Intensitätswechselsatzes bei symmetrischen Molekülen, der sich jetzt als so überaus wichtig

[1]) Herr Kollege Grebe machte wiederholt in Gesprächen, die ich mit ihm über diesen Punkt führte, auf diese Tatsache aufmerksam, und ich freue mich, ihm hier die ersten Belege für die Richtigkeit dieser Überlegung bringen zu können.

herausgestellt hat, und zur Anwendung des spektroskopischen Wechsel- und Verschiebungssatzes auf Moleküle, der bekanntlich vorher schon von Sommerfeld für Atomspektra aufgestellt worden war. Damals wurde zwar wiederholt die Gültigkeit meiner Behauptungen angezweifelt[1]), heute gelten sie aber derart als Allgemeingut der Bandenspektroskopie, daß ihre Entdeckungsgeschichte nur noch manchmal zitiert wird. Der Verschiebungssatz, der hier für unseren Zweck allein in Betracht kommt, sagt bekanntlich aus, daß Moleküle, die gleiche Elektronenzahl und gleichen Elektronenaufbau besitzen, in ihren spektroskopischen Eigenschaften (Elektronen-Schwingungs- und Rotationsterme) weitgehend übereinstimmen. Diese Ähnlichkeit ist — besonders in quantitativer Hinsicht — weit stärker ausgeprägt als bei den Atomspektren. *Positiv ionisierte Atome und ihre Verbindungen müssen also den im periodischen System vorhergehenden Elementen gleichen, negativ ionisierte hingegen den im System folgenden Elementen.* Als alte Bekannte führe ich hier nochmals die Moleküle CN, N_2^+, BO und C^+O an, deren Molekülдaten in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Die Ähnlichkeit

Tabelle 1.

	T	A_e	ω_0	$\omega_0 x$	B_0	r_0
CN	$^2\Sigma$	—	2055,6	13,75	1,89	1,17
	$^2\Sigma'$	25798	2143,9	20,25	1,96	1,15
N_2^+	$^2\Sigma$	—	2187,1	16,1	1,92	1,12
	$^2\Sigma'$	25546	2397,7	26,2	2,07	1,08
BO	$^2\Sigma$	—	1928,1	12,39	1,87	1,21
	$^2\Pi$	23513	1286,3	11,7	1,49	1,35
	$^2\Sigma'$	42856	1306,2	10,53	—	1,31
C^+O	$^2\Sigma$	—	2197,0	15,17	1,98	1,11
	$^2\Pi$	20346	1550,5	14,07	1,56	1,25
	$^2\Sigma'$	45638	1697,8	24,33	1,79	1,17

der Spektren bleibt auch heute noch überraschend groß, und man kann — dies möchte ich hier nochmals betonen[2]) — aus diesem Vergleich eindeutig schließen, daß beim Kohlenoxyd *der Kohlenstoff nicht der Sauerstoff ionisiert worden ist*, denn $(CO)^+$ hat nur mit BO große Ähnlichkeit, aber durchaus nicht mit CN [und auch nicht mit NO, um ein $(CO)^-$ auszuschließen]! Neben diesen schon bekannten Beispielen sind in neuerer Zeit bei den zweiatomigen Hydriden eine Reihe von „Funkenspektren" bekannt geworden, die auf den Verschiebungssatz hin zu untersuchen wären, es sind dies die Moleküle BeH, MgH, ZnH, CdH, HgH, HCl, CuH (?). Wir betrachten hier aber zunächst nur die beiden ersten Hydride, deren Spektren von

[1]) Siehe z. B. A. Kratzer in Enz. d. math. Wissensch. **5**, 3, 852, 1925.
[2]) R. Mecke, Die Naturwissensch. **13**, 698, 1925.

Tabelle 2 [1]).

	T	ω_0	$\omega_0 x$	B_0	r_0
LiH	$^1\Sigma$	1383,4	22,73	7,38	1,6
BeH	$^2\Sigma$	[2025]		10,16	1,35
BH	$^1\Sigma$	[2200]		11,87	1,24
$(BeH)^-$	$^1\Sigma$	2182,0	41,0	10,63	1,29
NaH	$^1\Sigma$	1133,3		4,83	1,9
MgH	$^2\Sigma$	1462,2	31,25	5,72	1,74
AlH	$^1\Sigma$	1652,8	27,75	6,33	1,66
$(MgH)^-$	$^1\Sigma$	1668,0	34,2	6,28	1,65

Watson und Pearse analysiert worden sind[2]). Daß es sich hier um Funkenspektren handelt, folgt einwandfrei aus der Struktur ihrer Banden ($^1\Sigma$—$^1\Sigma$). Um aber ihren Ladungscharakter zu bestimmen, habe ich in Tabelle 2 die Molekülдaten der benachbarten *neutralen* Hydride zusammengestellt, und zwar handelt es sich um die Grundzustände, zum Vergleich darunter dann die entsprechenden Daten der ionisierten BeH und MgH-Moleküle. Bei den neutralen Hydriden ist der Gang der Kernfrequenzen und der Kernabstände durchaus regelmäßig und setzt sich so auch bis zum HF und HCl fort. Irgendwelche Anomalien sind hier also nicht vorhanden. Der Vergleich zeigt daher sofort, daß die Spektra der ionisierten BeH- und MgH-Moleküle weitgehend dem BH und dem AlH gleichen, aber durchaus nicht dem LiH und dem NaH, wie man bei BH^+ und MgH^+ erwarten sollte. Was hier für den Grundzustand gezeigt wurde, gilt aber auch für die angeregten Elektronenterme, nur daß hier das vergleichbare Material nicht so vollständig ist. Bei den Spektren von LiH und NaH, wo nur zwei s-Elektronen die Bindung übernehmen können, wird durch die Anregung die stabile Bindungskonfiguration der beiden s-Elektronen durchgreifend gestört, und es treten — ganz analog wie beim H_2 und He_2 — Elektronenterme auf, die durch die (besonders von Weizel untersuchten) Entkopplungsvorgänge sich ganz anormal verhalten. Diese anormalen Terme werden aber beim ionisierten BeH und MgH keineswegs beobachtet, die Terme verhalten sich hier normal, genau so wie bei BH und AlH, wo die Anregung eines der vier vorhandenen Außenelektronen den Bindungscharakter nicht in dem Maße wie bei LiH und NaH stören kann. Z. B. betragen die Kernfrequenzen beim LiH und NaH nur 296 und 347 mit

[1]) Diese und die folgenden Werte sind vorwiegend der neuesten Zusammenstellung von W. Weizel im Handb. d. Experimentalphysik, Wien-Harms, Ergzbd. 1 entnommen, dort auch Literaturangaben; siehe auch R. Mecke, Moleküle, im Physikal.-Chem. Taschenbuch, Leipzig 1931.

[2]) W. W. Watson, Phys. Rev. **32**, 600, 1928 (BeH); W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 157, 1929.

gleichzeitig positivem quadratischen Gliede $\omega_0 x$ (!), während sie beim BeH und MgH 1460 und 1129 sind, also durchaus vergleichbar mit AlH, 1326. Ich behaupte daher, daß es sich hier um Spektra der $(BeH)^-$- und $(MgH)^-$-Moleküle handelt, und ich möchte jetzt noch ein neues Argument hinzufügen, das ich für noch beweiskräftiger halte.

Gelegentlich der Berechnung von Eigenfrequenzen mehratomiger Moleküle[1]) habe ich schon mit aller Ausführlichkeit und an Hand vieler Beispiele darauf hingewiesen, daß es eine Molekülgröße gibt, die durchaus charakteristisch für die *Art* der Valenzbindung zwischen zwei Atomen ist, d. h. *diese Größe ist weitgehend unabhängig von Masse, Ordnungszahl, Ladungszustand, Größe und Kernabstand der sich bindenden Atome und ist nur bedingt durch die Zahl und die Eigenschaften der Elektronen in der Bindungsschale.* Alle Bindungen, die den gleichen Elektronenaufbau haben, besitzen auch die gleiche Bindungsgröße. Man kann also — chemisch gesprochen — eindeutig zwischen Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindung unterscheiden, man kann aber auch spektroskopisch feststellen, wieviel und welche Elektronen der Atome an der Bindung beteiligt sind. Diese charakteristische Größe ist nun *diejenige Arbeit (hier ausgedrückt in Volt), die notwendig ist, um unter der Annahme eines streng gültigen Hookeschen Elastizitätsgesetzes den Kernabstand des Moleküls zu verdoppeln.* Sie ist gegeben durch den Parameter der Schmiegungsparabel

$$P = -k\left(\frac{\Delta r}{r_0}\right)^2$$

im Potentialminimum des Moleküls und berechnet[2]) sich ohne weiteres aus Kernfrequenz und Trägheitsmoment zu $k = 2\pi^2\omega^2 \cdot I$. Für die Grundzustände der Hydride sind diese Bindungswerte in Tabelle 3 (und 5) zusammengestellt worden[3]) und man sieht, wie tatsächlich die k-Werte für alle Elemente einer Vertikalreihe des periodischen Systems gut konstant bleiben. In Fig. 1 sind dann noch diese Werte für die zwei ersten Perioden des Systems graphisch aufgetragen worden. Die Kurve ist so zu deuten, daß bei der Bindung das Wasserstoffelektron in die Elektronenfamilie des anderen Elements als gleichberechtigtes Mitglied aufgenommen wird. So

---

[1]) Siehe Leipziger Vorträge 1931 über Molekülbau.

[2]) Es ist $k = \frac{\omega^2}{4B}\,\mathrm{cm}^{-1} = 0{,}309\left(\frac{\omega^2}{B}\right)10^{-4}\,\mathrm{Volt} = 0{,}71\left(\frac{\omega^2}{B}\right)\mathrm{cal/Mol}$.

[3]) In der Tabelle fehlt nur HgH, das wegen seiner Größe (wie auch BiH) einen etwas kleineren Bindungswert besitzt, als dem Durchschnitt entspricht (9,8 Volt). Es verhält sich als überaus locker gebundenes Molekül auch sonst anormal.

binden sich denn bei den jeweils ersten Elementen (H, Li und Na) nur zwei s-Elektronen, dann kommen aber auch p-Elektronen in der Schale vor und von dort ab erfolgt die Bindungszunahme praktisch linear, so daß sich der Bindungswert k durch die empirische Formel $k = 2{,}39\,(Z' + 2)$ Volt darstellen läßt. Z' bedeutet dabei die *Gesamtzahl* der Bindungselektronen, und man sieht aus den Mittelwerten der Tabelle 3, wie gut sie sich dieser Gleichung anpassen. Die Nichtexistenz von Edelgashydriden soll aber in Fig. 1 durch die Extrapolation der Bindungskurve auf Null nicht etwa bewiesen, wohl aber nahegelegt werden. In Fig. 1 interessiert uns dann noch das gute Anpassen von HCl^+ an die Kurve.

Nehmen wir nun unsere beiden, auf ihren Ladungszustand hin zu untersuchenden Moleküle BeH und MgH, so sehen wir, daß sie sich in

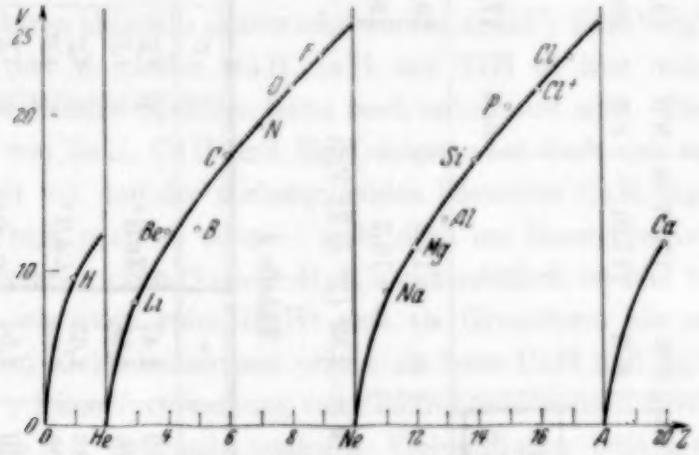


Fig. 1. Bindungswerte der Hydride.

ihren Bindungswerten vollkommen der dritten Reihe B, Al ... anschließen, auf jeden Fall nicht — wie man doch bei einer positiven Ladung durchaus erwarten sollte — den Alkalien Li und Na. Es sind hier nicht zwei, sondern vier Elektronen zur Bindung gelangt und daher müssen BeH und MgH ein *neues Elektron erhalten haben*, da eine Zerstörung bereits abgeschlossener Elektronenschalen kaum anzunehmen ist. Dagegen spricht beim BeH vor allen Dingen der recht große Kernabstand. Somit haben wir hier die Spektren der $(BeH)^-$- und $(MgH)^-$-Moleküle vor uns.

Ich weiß sehr wohl, daß — solange nicht noch mehr Material vorhanden ist — diese Schlußfolgerungen für den Existenzbeweis von Spektra negativer Ionen *allein* nicht zwingend sind und ich will daher meine Behauptungen auch ruhig nur unter Vorbehalt aufstellen. Ich möchte aber doch bemerken, daß in all den Fällen, wo diese oder ähnliche Argumente (z. B. früher bei ähnlichen Trägerbestimmungen, beim Intensitätswechsels t usw.) angewandt

Tabelle 3. Bindungswerte[1]).

1	2	3	4	5	6	7
H_2 . . . 9,5 Volt						
Li H . . 8,0	Be H (12,6 Volt)	B H (12,6 Volt)	C H . . 17,3 Volt	N H . . 19,2 Volt	O H . . 21,7 Volt	H F . . 23,9 Volt
Na H . . 8,4	Mg H 11,5	Al H 13,3	Si H . (17,0)	P H . . 20,7	H Cl⁺ . 21,7	H Cl . . 23,8
	Ca H 11,9					H Br . 25,0
	Zn H 11,5	BeH^- 13,9				H J . . 24,3
	Cd H 11,3	MgH^- 13,8		Bi H . . 17,2		
Mittel: 8,6	11,7	13,6	17,2	19,0	21,7	24,2
ber. (9,6)	11,9	14,3	16,7	19,1	21,5	23,9

$$k = 2{,}39\ (Z' + 2)\ \text{Volt}$$

Tabelle 4.

	T	A_e	ω	ωx	B	r		T	A_e	ω	ωx	B	r
Cu H	$^1\Sigma$	—	1903,5	37,2	7,80	1,47	Zn H⁺	$^1\Sigma$	—	1876,7	38,6	7,42	1,52
	$^1\Sigma'$	23811	1658,8	44,7	6,76	1,58		$^1\Sigma'$	46431	1374,4	11,0	5,74	1,72
Ag H	$^1\Sigma$	—	1723,5	33,5	6,33	1,63	Cd H⁺	$^1\Sigma$	—	1739,0	37,8	6,06	1,67
	$^1\Sigma'$	29898	1490	—	6,06	1,66		$^1\Sigma'$	42680	1241,6	7,25	4,86	1,87
Au H	$^1\Sigma$	—	2249,4	34,0	7,10	1,54	Hg H⁺	$^1\Sigma$	—	1977	37,7	6,47	1,60
	$^1\Sigma'$	27342,1	1630	79	5,86	1,69		$^1\Sigma'$	44108	1577	69,5	5,72	1,71

[1]) Bei den geklammerten Werten erfolgte die Berechnung der Kernfrequenz indirekt aus der bekannten Beziehung $\omega^2 = 4\,B^3/D$ (D = Koeffizient des biquadratischen Gliedes in der Rotationsformel). Ihre Genauigkeit ist somit etwas geringer als bei den direkt beobachteten Werten.

wurden, sie bisher nie versagt haben. Die Anregungsbedingungen kommen beim BeH und MgH für den Entscheid nicht in Betracht, da die Spektren der neutralen und der ionisierten Moleküle gemeinsam auftreten und der Schluß auf ein „Funkenspektrum" lediglich auf Grund der Bandenstruktur und der Gültigkeit des Wechselsatzes (Wechsel der Multiplizität bei jeder Ionisierung) erfolgte. Ob aber ein Elektron hinzugekommen oder aber weggenommen worden ist, wurde bisher nicht untersucht. Spezialuntersuchungen über Anregungsbedingungen liegen noch nicht vor. Sie sind in der Regel auch schwer einwandfrei zu deuten, so daß letzten Endes immer wieder — sowohl bei Atomen wie auch bei Molekülen — nur ein eingehender Vergleich mit Spektren benachbarter Elemente die Trägerfrage entscheiden kann und hierzu ist ein umfangreiches Material erforderlich.

Wie steht es nun bei den ionisierten Molekülen von ZnH, CdH und HgH, deren Spektren ebenfalls untersucht worden sind?[1]) Eine Vergleichsmöglichkeit mit den Molekülen GaH, InH und TlH ist hier nicht ausführbar, da die betreffenden Spektren leider noch unbekannt sind. Die betreffenden Spektren von ZnH, CdH und HgH zeigen aber doch eine so weitgehende Ähnlichkeit mit den der vorhergehenden Elemente CuH, AgH und AuH, daß die Frage nach + oder — wohl doch im Sinne positiver Ionen entschieden werden kann (Tabelle 4). Charakteristisch ist hier besonders, daß bei AuH wie auch beim HgH^+ sich als Grundterm ein anderes (fester gebundenes) Elektronenniveau ergibt als beim CuH und AgH bzw. ZnH^+ und CdH^+. Diese Vertauschung von Elektronenniveaus in ihrer energetischen Reihenfolge bei chemisch analogen Verbindungen tritt erfreulicherweise selten auf. Wäre es anders, so würde dadurch bei einer unvollständigen Kenntnis der Spektra leicht eine Vergleichsmöglichkeit illusorisch gemacht. Hier wirkt sie sich aber glücklicherweise als ein schöner Beweis für die Gültigkeit des Verschiebungssatzes aus. Ebenso stimmen die Bindungswerte wieder recht gut überein (Tabelle 5), auch für AuH und HgH^+,

Tabelle 5. Bindungswerte.

	ω	B	k		ω	B	k
CuH	1903,5	7,80	14,3 V.	Zn^+H . . .	1876,7	7,42	14,6 V.
AgH . . .	1723,5	6,33	14,4	Cd^+H . . .	1739,0	6,06	15,4
AuH	1630	5,86	14,0	Hg^+H . . .	1577	5,72	13,9
		Mittel:	14,2			Mittel:	14,6

[1]) ZnH^+, E. Bengtson u. B. Grundström, ZS. f. Phys. **57**, 1, 1929. CdH^+, E. Bengtson u. R. Rydberg, ebenda **57**, 648, 1929. HgH^+, T. Hori, ebenda **61**, 481, 1930.

wenn man hier nicht den Grundterm, sondern den entsprechenden nächst höheren $^1\Sigma$-Term nimmt. Die k-Werte dieser Hydridfamilie (CuH, AgH, AuH, ZnH^+, CdH^+, HgH^+) sind aber größer als die der folgenden Familie (ZnH, CdH, HgH) und selbstverständlich dann erheblich größer als die der Alkalien. Wir sehen daher — und das ist wichtig —, daß in den langen Perioden des Systems in ihrer Mitte bei Zn, Cd und Hg ein Minimum des Bindungswertes besteht (der aber durchaus den normalen Wert 11,7 Volt hat wie bei BeH und MgH) und daß somit bei der Cu-Familie die Bindung nicht auf den Elektronenterm $(s^2p^6d^{10})s$ des Atoms aufgebaut werden kann, denn dieser Term ist vollkommen alkaliähnlich und müßte bei der Bindung zur Absättigung von nur zwei s-Elektronen führen. Welcher Term an seine Stelle tritt, können wir heute noch nicht sagen, der Bindungswert von 14 Volt sagt nur aus, daß vier bindungsfördernde Elektronen vorhanden sein müssen und man kann daher an die Konfiguration $(s^2p^6d^8)s^2p$ des Atoms denken. Es wird jetzt auch verständlich, weswegen bei Zn, Cd und Hg überhaupt positive Ionen zu erwarten sind, während beim Be und Mg nach dem Zersetzungsschema $MgH_2 = MgH^- + H^+$ aus dem gleichen Grunde negative Ionen wahrscheinlicher sind. Auf jeden Fall sehen wir aber, daß bei den Zwischenperioden, wo innere Elektronenschalen noch in der Ausbildung begriffen sind, die Verhältnisse doch anders liegen als bei den kurzen Perioden des Systems. Leider kennen wir aber hier fast gar keine Hydridspektren und wegen dieses Mangels an Material beschränke ich mich hier auch nur auf den Hinweis auf diese Besonderheit und möchte das Hauptresultat dieser Untersuchungen darin erblicken, daß man durch Einführung der neuen Bindungsgröße Fragen der Elektronenanordnung im Molekül lösen kann und daß deswegen alle Anzeichen darauf hindeuten, daß bei den bekannt gewordenen Spektren ionisierter BeH- und MgH-Moleküle hier die negativ geladenen Ionen die Träger sind.

Heidelberg, Physikalisch-chemisches Institut, August 1931.

Eine neue Untersuchung über die Banden des Silberhydrides.

Von **E. Bengtsson** und **E. Olsson** in Stockholm.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1931.)

Eine neue Methode, die AgH-Banden in Emission zu erhalten, wurde beschrieben. Zwischen λ 3180 bis λ 4700 sind 27 Banden analysiert und in das System $^1\Sigma - {}^1\Sigma$ eingeordnet. Die Bandenkonstanten wurden gegeben. Für die Isotopieaufspaltung sind die Formeln geprüft oder neue Formeln aufgestellt worden. Mehrere auffallende Ergebnisse der Analyse wurden diskutiert. Das ganze Material bietet uns ein Beispiel interessanter Erscheinungen, die erst bei hohen Kernschwingungs- und Rotationszuständen des Moleküls hervortreten.

§ 1. Zu der ersten Vertikalgruppe des periodischen Systems gehören die drei Elemente Kupfer, Silber und Gold, die mit Wasserstoff die zweiatomigen Hydride CuH, AgH und AuH bilden. Vom[1]) chemischen Gesichtspunkt sind diese Hydride weniger gut bekannt. Kürzlich hat jedoch E. Pitsch[2]) festes salzartiges Silberhydrid hergestellt, indem er atomaren Wasserstoff auf Silberblech einwirken ließ. Die Bandenspektren dieser Moleküle sind schon seit lange wohlbekannt und auch teilweise gut untersucht. Die intensiveren Banden, die sowohl in Emission[3]) wie in Absorption[4]) erscheinen, gehören $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Elektronenübergängen des Moleküls und werden im Wellenlängenbereich λ 3000 bis 4800 Å gefunden. Das System ist bei CuH und AuH zum Teil analysiert und eine grobe Schätzung der Dissoziationsenergie nach dem Verfahren von Birge und Sponer ausgeführt. Einige[5]) Versuche sind unternommen, aus diesen Werten die Elektronenniveaus des Moleküls denjenigen des Metallatoms zuzuordnen.

Bei AgH waren bis jetzt nur wenige Banden bekannt, und Versuche, diese Banden einzuordnen, zeigten, daß nur die eingehende Analyse darüber Auskunft geben konnte. Die hier vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit einer solchen Analyse. Da die Mehrzahl der Linien Isotopieaufspaltung zeigt, können die Formeln dieser Aufspaltung geprüft werden

[1]) A. Farkas, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 467, 1929.

[2]) E. Pitsch, Die Naturwissensch. **19**, 573, 1931.

[3]) CuH: R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170, 1923; E. Bengtsson, ebenda **20**, 229, 1923. AuH: E. Bengtsson, Ark. f. Mat., Astron. och Fysik **18**, 27, 1925. AgH: E. Bengtsson u. E. Svensson, C. R. **180**, 274, 1925.

[4]) E. Hulthén u. R. V. Zumstein, Phys. Rev. **28**, 13, 1926.

[5]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929; E. Bengtsson u. E. Hulthén, Trans. Faraday Soc. **25** 752, 1929.

oder — wenn sie uns nicht genügen — neue Ausdrücke der Aufspaltung aufgestellt werden. Besonders aber bietet uns das vorliegende Beobachtungsmaterial als Ganzes ein Beispiel interessanter Erscheinungen, die erst bei hohen Kernschwingungs- und Rotationszuständen des Moleküls hervortreten.

§ 2. Das ältere Verfahren, um das Spektrum des Silberhydrids zu erhalten, besteht in einem Verbrennen von Silberchlorid in einer Knallgasflamme und gibt die Banden äußerst schwach. E. Svensson[1]) und der eine von uns fanden, daß man die Banden sehr intensiv bekam, wenn man Silber in einem elektrischen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden verbrannte und gleichzeitig Wasserdampf in den Bogen hineinleitete. Es gelang uns, die zwei intensivsten Banden λ 3330 und 3357 zu analysieren. Da der Wasserstoff durch die obere Kohle eingeführt wurde, während der Bogen in Luft brannte, gestatteten die sehr beschwerlichen Überlagerungen der Platten, die von Verunreinigung im Bogen herrührten, von mehreren Banden keine Analyse. Die Untersuchung in Absorption von Hulthén[2]) und Zumstein ergaben neue Banden. Die Bande λ 3179 wurde dabei analysiert. Weiter versuchten sie die Banden in ein System einzuordnen.

Um die Untersuchung in Emission mit besserem Resultat fortzusetzen, war es notwendig, die Verunreinigungen zu vermeiden und die Bandenintensität vielfach zu vergrößern. Die Versuche wurden dafür in einem Vakuumbogen mit Wasserstoff von niedrigem Druck (etwa 50 mm Hg) ausgeführt. Wenn entweder beide Elektroden aus Silber oder die eine aus Silber, die andere aus Kohle bestanden, ergab sich kein gutes Resultat. Im vorigen Falle brannte der Bogen bei niedrigen Stromstärken unruhig, um bald zu erlöschen, bei hohen Stromstärkén schmolzen die Elektroden. Im letzteren Falle bewirkte eine erschwerende Kohlebildung der Silberelektrode, daß die Verun einigungen wieder hervortraten. Mit unerhörter Intensität trat aber das Spektrum hervor, wenn in letzterem Falle Silber gegen eine Silber-Aluminiumlegierung als positive Elektrode vertauscht wurde. Die Legierung enthält etwa 15% Al und entspricht dem Minimum der Erstarrungskurve von Legierungen Al-Ag. Der Bogen brannte auch bei niedrigem Wasserstoffdruck sehr ruhig ohne jede Kohlebildung. Am intensivsten waren die Banden in einem Punkte unmittelbar oberhalb der Legierung. Hier verschwand auch jede Spur von Verunreinigungen. Nur die Banden von AgH und AlH waren zu sehen. Von den AlH-Banden bekamen wir nur die intensivsten, die sehr eingehend analysiert sind

[1]) E. Svensson u. E. Bengtsson, l. c.
[2]) E. Hulthén u. R. V. Zumstein, l. c.

und uns keine Schwierigkeiten bieten. Der Bogen wurde mit Gleichstrom von 4 Amp. und 440 Volt gespeist. Unter diesen Bedingungen leuchtete die Legierung nur schwach rotglühend.

Die große Intensität der Banden dürfte in erster Hand auf eine vergrößerte Bildung von Ag und AgH im Bogen zurückzuführen sein. Wir müssen auch die Analogie mit der Erzeugung von CuH in einem Kupferbogen von hoher Spannung und kleiner Stromstärke hervorheben, Es liegt die Vermutung nahe, daß wir in diesem Bogen vielleicht nicht zu hohe Temperaturen finden und daß also ein Zerfall des Hydrids verhindert wird.

Die mit dieser Methode gefundenen Banden liegen im Wellenlängenbereich λ 3180 bis 4700 Å. Die größten Anhäufungen von Linien finden wir in Ultraviolett und zwischen λ 4490 bis 4660 Å. Das Bandensystem ist nach Ultraviolett bei λ 3179 scharf abgegrenzt, setzt sich aber wahrscheinlich nach längeren Wellen fort, als wir in der vorliegenden Arbeit behandelt haben.

Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß unsere Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen mehrere neue Banden von λ 2700 Å bis weiter im Ultraviolett zeigen. Wir beabsichtigen, später diese Banden zu untersuchen.

Eine vorbereitende Untersuchung[1]) mit einem Spektrograph kleiner Dispersion hat der eine von uns voriges Jahr ausgeführt. Sie wird jetzt mit dem großen Konkavgitter des Instituts fortgesetzt. Die von Hulthén[2]) gebaute Gitteraufstellung gestattet Daueraufnahmen, ohne daß die Schärfe der Linien verlorengeht. Die Expositionen dauerten jedenfalls nicht mehr als acht Stunden. Wir haben alle Banden in erster und zweiter Ordnung und die Banden λ 3330 und 3357 auch in dritter Ordnung photographiert. Die Dispersion ist in erster Ordnung 1,95 Å/mm. In unseren Tabellen begnügen wir uns damit, die Wellenzahlen auf den Zehntel anzugeben, nur wenn wir die Isotopieaufspaltung mitteilen, sind Hundertteile von Frequenzeinheiten mitgenommen.

§ 3. Aus früheren Untersuchungen geht hervor, daß die Banden aus einfachen *P*- und *R*-Zweigen bestehen. Das große Auflösungsvermögen unseres Gitters vermag jedoch die Mehrzahl der Linien in zwei etwa gleich intensive Komponenten zu zerlegen. Diese Dublettaufspaltung können wir den beiden Isotopen 107 und 109 des Silbers zuschreiben. Eine Spezialuntersuchung des Intensitätsverhältnisses dieser Isotopenkomponenten an verschiedenen Banden wird später erscheinen.

[1]) E. Bengtsson, Nature **127**, Nr. 3192, 1931.
[2]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **69**, 235, 1931.

Die Analyse der Banden bietet für niedrige Kernschwingungszustände keine Schwierigkeiten. Für die Banden der höheren Kernschwingungszustände werden aber die Serienzweige mehr und mehr zusammengedrängt und nur die Kombinationsdifferenzen geben uns Auskunft über den Verlauf der Serien. Als Beispiel hiervon geben wir in Fig. 1 das Fortratdiagramm der (6,11) Bande λ 4669 an. Man findet zwei Kanten dieser Bande. Beide

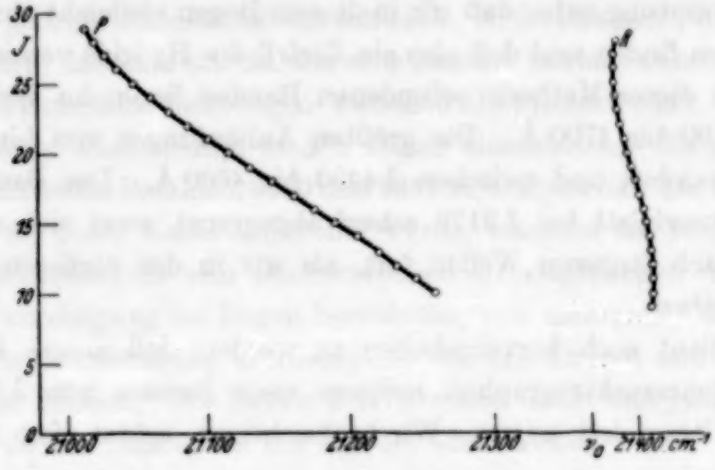


Fig. 1. Die Bande λ 4669.

sind vom R-Zweig gebildet. Die erste Kante liegt bei λ 4669 und ist nach Rot abschattiert, die zweite liegt bei λ 4675 und ist nach Violett abschattiert. Auch der P-Zweig wird für höhere J-Werte zusammengedrängt und tendiert nach einer nach Violett abschattierten Kante, die jedoch nicht erreicht wird.

Tabelle 1.

v'—v''	Nullage	Bandenkante	Anm. (Intensität)	v'—v''	Nullage	Bandenkante	Anm. (Intensität)
1 0	31387,6cm^{-1}	3179 Å		2 4	26444,5cm^{-1}	3781 Å	
4 2	31388,9		Schwach	3 5	26035,3	3833	
2 1	31011,2	3220		4 6	25579,5	3905	
3 2	30496,8	3275		5 7	25038,4	3990	Schwach
0 0	29897,94	3330		3 6	24687,2	4039	
1 1	29695,6	3357		4 7	24303,0	4108	
2 2	29387,4	3396		5 8	23835,2	4190	
3 3	28941,0	3451		6 9	23377,4	4273	Schwach
0 1	28206,1	3516		4 8	23099,5	4328	
1 2	28071,8	3546		5 9	22708,3	4397	
2 3	27831,8	3583		6 10	22330,7	4472	
3 4	27453,6	3637		7 11	22014,2	4536	
4 5	26927,5	3710	Schwach	6 11	21368,4	4669, 4675	
1 3	26516,2	3740	Schwach				

Tabelle 2. $\Delta_2 F'(J) = F'(J+1) - F'(J-1)$

J	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$	$v'=5$	$v'=6$	$v'=7$
1	36.7	34,4	31,9	28,9	25,7			
2	60,8	57,3	53,1	48,1	42,8			
3	85,1	80,2	74,4	67,2	59,5	54,2		
4	109,3	103,1	95,4	86,3	76,5	68,3		
5	133,4	125,8	116,5	105.1	93,4	84,9		
6	157,4	148,4	137,4	123,9	109,7	100,5	94,3	
7	181,4	170,7	158,2	142,4	126,1	115,1	108,9	105,6
8	205,1	193,1	178,6	160,6	142,3	130,0	123,3	118,9
9	228,8	215,3	198,8	178,5	158,2	144,8	137,1	131,6
10	252,2	237,3	218,9	196,3	173,7	159,1	151,6	143,9
11	275,4	258,9	238,6	213,7	189,1	173,5	164,7	157,8
12	298,4	280,4	258,1	230,6	203,9	187,6	178,4	170,9
13	321,3	301,6	277,1	247,0	218,5	201,6	192,0	184,8
14	343,9	322,6	296,0	263,2	232,7	214,8	205,5	197,8
15	366,1	343,1	314,2	278,7	246,4	228,2	218,3	210,5
16	388,2	363,3	332,1	293,5	260,0	241,5	230,8	223,0
17	409,7	383,1	349,4	307,2	272,8	254,4	243,9	235,3
18	431,0	402,5	366,2	321,5	285,4	266,8	256,2	247,0
19	452,0	421,6	382,3	334,6	297,5	279,4	268,0	259,7
20	472,6	440,1	397,5	346,7	309,3	291,6	280,1	271,7
21	492,8	458,0	412,5	358,3	320,7	303,2	292,0	282,9
22	512,7	475,5	426,7	368,9	332,4	314,9	303,9	294,0
23	532,0	492,3	439,3	378,7	342,8	326,4	314,9	305,3
24	550,8	508,5	451,2	387,7	353,4	337,5	326,1	316,0
25	569,2	524,0	462,1	396,0	363,9	348,4	337,0	
26	587,0	538,6	471,6	403,8	374,0	359,1	347,7	
27	603,8	552,4	479,7	411,0	384,0	369,5	358,1	
28	620,8	565,1	486,2	417,8	393,7	380,6	368,2	
29	636,8	576,7	491,0	424,6	403,2	389,6	377,5	
30	652,0	587,1	494,0	431,6	412,4	399,2	387,1	
31	666,0	595,8	495,1	438,6	421,7	408,5		
32	680,3	602,9	494,7	446,4	430,5			
33	693,0	607,6	493,0	454,3	439,3			
34	704,6	609,4	491,0	462,8	448,0			
35	715,1	607,8	489,7		456,5			
36	724,3	601,4	492,4		464,6			
37	731,9	589,7						
38	737,3	571,9						
39	740,0							
40	738,4							
41	729,7							

Es ist uns gelungen, 27 Banden in das System $^1\Sigma - {}^1\Sigma$ einzuordnen. Von dem Spektralgebiet 4490 bis 4640 abgesehen, sind die meisten Linien des Spektrums eingeordnet. In dem obengenannten Wellenlängenbereich sind aber nur solche Banden mitgenommen, die sich eindeutig in das Schema einordnen lassen. Im allgemeinen können wir die Zweige bis $J = 30$ und darüber verfolgen. Wir verzichten hier darauf, Messungen der Banden wiederzugeben. Sie werden in anderem Zusammenhang publiziert. Wir wollen unten nur über die Resultate der Strukturanalyse sprechen.

Tabelle 3. $\Delta_2 F''(J) = F''(J+1) - F''(J-1)$.

J	$v''=0$	$v''=1$	$v''=2$	$v''=3$	$v''=4$	$v''=5$	$v''=6$	$v''=7$	$v''=8$	$v''=9$	$v''=10$	$v''=11$
1	38,0	36,9	35,7	34,5		33,3	30,9					
2	63,5	61,4	59,4	57,3	55,3	53,2	51,6					
3	88,8	85,9	83,1	80,2	77,5	74,6	71,8					
4	114,1	110,5	106,7	103,2	99,4	95,9	92,2	88,2				
5	139,4	134,9	130,2	125,9	121,7	117,0	112,1	107,5	102,4			
6	164,4	159,1	153,9	148,7	143,5	138,0	132,8	127,3	121,2			
7	189,5	183,2	177,2	171,3	165,0	159,2	153,0	146,4	140,3		126,3	117,5
8	214,1	207,5	200,4	193,7	186,8	179,8	172,9	165,7	158,2	151,3	141,6	133,0
9	239,0	231,4	223,6	216,1	208,3	200,5	192,1	184,7	176,5	166,8	159,1	147,5
10	263,5	255,1	246,6	238,1	229,7	221,2	212,4	203,6	194,3	184,5	174,3	162,9
11	288,0	278,7	269,6	260,4	251,0	241,6	232,0	222,2	212,4	201,6	190,6	176,9
12	312,1	302,1	292,0	282,2	272,0	261,8	251,5	240,8	229,8	218,8	205,9	191,5
13	336,2	325,4	314,5	303,7	292,8	281,8	270,5	259,1	246,6	235,0	221,2	207,1
14	359,9	348,4	336,8	325,2	313,2	301,6	289,6	277,0	264,2	250,7	236,8	221,4
15	383,6	371,2	358,7	346,4	333,8	321,2	308,2	295,0	281,5	266,8	251,4	235,4
16	407,2	393,6	380,5	367,4	354,1	340,8	326,8	312,4	297,7	282,6	266,5	248,1
17	429,9	415,9	402,0	388,0	373,9	359,6	344,9	330,0	314,2	298,4	280,7	260,3
18	452,7	437,9	423,2	408,3	393,5	378,4	363,0	347,2	330,4	312,8	293,8	274,0
19	475,0	459,6	444,0	428,4	412,9	396,7	380,7	363,8	346,3	327,4	307,5	286,1
20	497,2	480,9	464,8	448,4	431,9	415,1	397,9	380,2	361,6	341,8	320,5	297,1
21	519,1	502,1	485,2	468,0	450,4	432,8	414,9	396,4	376,7	355,8	333,2	308,9
22	540,6	522,8	505,1	487,1	468,9	450,3	431,5	411,3	391,3	368,9	345,7	319,8
23	562,0	543,3	524,6	506,0	486,9	467,5	447,9	427,3	406,2	382,7	358,1	330,0
24	582,8	563,3	543,8	524,2	504,5		463,7	442,3	420,0	395,3	368,7	339,8
25	603,1	583,0	562,7	542,4	521,9	500,9	479,3	456,8	432,9	407,7	379,6	348,7
26	623,4	601,6	581,3	560,3	538,9	517,1	494,4	471,0	445,9	419,2	389,8	357,0
27	643,0	621,1	599,5	577,6	555,5	532,7	509,1	484,6	458,5	430,3	399,4	364,7
28	662,1	639,7	617,3	594,7	571,4	547,8	523,2	496,9	470,4		407,9	371,8
29	681,0	657,8	634,6	611,2	587,2	562,7	537,1		481,8		416,2	
30	699,4	675,3	651,4	627,0	602,3	576,8	550,2		492,9		424,9	
31	717,3	692,8	667,8	642,6	617,1	590,8	563,4		503,1			
32	734,9	709,5	683,9	657,8	631,5		575,5		512,9			
33	752,1	725,6	699 4	672,5	645,2	618,5	587,4		521,6			
34	768,7	741,5	714,3	686,7	658,4				529,9			
35	784,5	756,8	728,8	700,5	671,5				537,6			
36	800,2	771,6	742,8	713,6	683,4				544,2			
37	815,1	786,0	756,4	726,1					549,9			
38	829,8	799,8		738,3								
39	843,9	813,2										
40	857,4	826,1										
41		838,0										

Die Kanten und Nullagen der Banden sowie die Kernschwingungszahlen, die den Banden zugeordnet sind, haben wir in der Tabelle 1 zusammengestellt. Um größere Übersichtlichkeit zu bekommen, geben wir in der Fig. 2 ein Niveauschema, wo wir auch die Kernschwingungsdifferenzen $\Delta G(v+\frac{1}{2})$ und $\Delta^2 G(v)$ mitteilen. Die aus der Bandenanalyse berechneten Differenzen der Rotationsterme $\Delta_2 F(J)$ sind als Mittelwerte in Tabelle 2 und 3 gegeben.

§ 4. Bei der Berechnung von Konstanten, die sich aus den Rotationstermdifferenzen $\Delta_2 F(J) = F(J+1) - F(J-1)$ bestimmen lassen, haben wir die halbgraphische Methode von Birge[1]) in einer etwas modifizierten Form angewandt. Gehen wir von dem theoretischen Ausdruck der Rotationsterme aus:

$$F(J) = B_v(J + \tfrac{1}{2} - \varrho)^2 + D_v(J + \tfrac{1}{2})^4 + F_v(J + \tfrac{1}{2})^6 + \cdots, \quad (1)$$

wo ϱ von der l-Entkopplung herrührt, so erhalten wir nach Division mit $(J + \frac{1}{2})$:

$$\frac{\Delta_2 F(J)}{J + \frac{1}{2}} = 4B_v - \frac{4B_v \cdot \varrho}{J + \frac{1}{2}} + 8D_v(J + \tfrac{1}{2})^2 + 12F_v(J + \tfrac{1}{2})^4 + \cdots \quad (2)$$

Von den ϱ- und F_v-Termen abgesehen, läßt sich dieser Ausdruck (2) als eine Gerade der Funktion $(J + \frac{1}{2})^2$ darstellen. Die erwähnten ϱ- und F_v-Terme bewirken hier bei niedrigen bzw. hohen J-Werten Abweichungen von der geraden Linie. Nur für $v'' = 0$ und $v'' = 1$ konnten wir diese ϱ-Terme beobachten und schätzen diese für $v'' = 0$ aus Messungen in dritter Ordnung zu etwa $-0{,}0028\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der Einfluß des F_v-Terms zeigt dagegen mehrere Niveaus. Wir berechnen sie aber nur für den Normalzustand. In der Tabelle 4 haben wir die nach dieser Methode ausgerechneten Konstanten zusammengestellt. Es ist zu beachten, daß $12F_v^*$ den Koeffizienten für $(J + \frac{1}{2})^4$ in der Formel (2) bedeutet, wenn wir höhere Potenzen vernachlässigen.

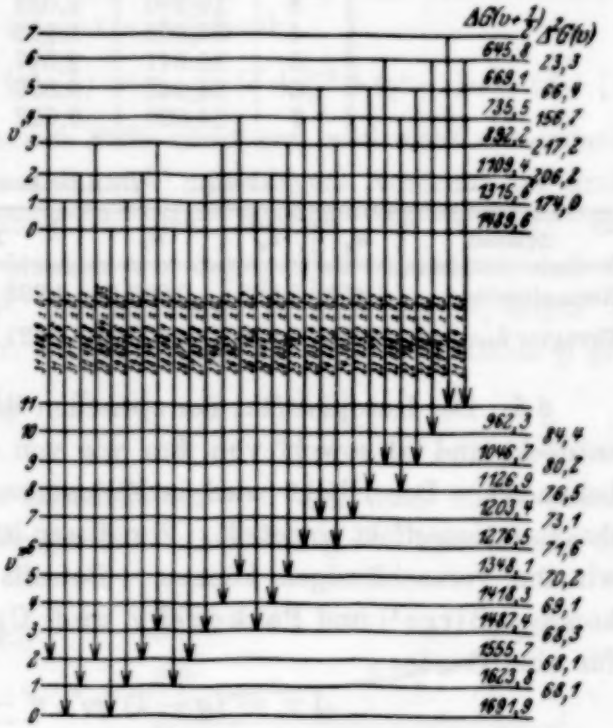


Fig. 2. Niveauschema.

Wir geben endlich in der Tabelle 5 die Bandenkonstanten. Die Bezeichnungen sind in Übereinstimmung mit der Mitteilung von Mulliken[2]).

[1]) R. T. Birge, Nat. Rec. Council Bull. Nr. 57, 172, 1926.
[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **36**, 611, 1930.

Tabelle 4. Konstanten aus Rotationstermdifferenzen.

Elektronenzustand	v	$4\,B_v$	$\Delta 4\,B_v$	$-8\,D_v$	$12\,F_v^{\bullet}\cdot 10^7$
Normalzustand	0	25,407		0,00275	+ 1,06
	1	24,597	0,810	0,00273	+ 0,92
	2	23,783	0,814	0,00264	+ 0,60
	3	22,970	0,813	0,00262	+ 0,48
	4	22,162	0,808	0,00262	+ 0,16
	5	21,350	0,812	0,00261	
	6	20,538	0,812	0,00269	
	7	19,695	0,843	0,00274	
	8	18,833	0,862	0,00286	— 0,84
	9	17,945	0,888	0,00304	Unsicher
	10	17,000	0,945	0,00323	— 1,08
	11	15,995	1,005	0,00354	Unsicher
Erregter Zustand	0	24,362		0,00311	
	1	22,968	1,394	0,00349	
	2	21,313	1,655	0,00433	
	3	19,280	2,033	0,00535	
	4	17,088	2,192	0,00494	
	5	15,541	2,547	0,00331	
	6	14,642	0,899	0,0024	
	7	14,020	0,622	0,0019	

Tabelle 5. Bandenkonstanten.

Zustand	B_e	α_e	D_e	I_e	r_e	ω_e	$\omega_e \cdot x_e$
Normalzustand	6,453	0,203	− 0,000 34	$4{,}293\cdot 10^{-40}$	$1{,}614\cdot 10^{-8}$	1760,0	34,05
Erregter Zustand	6,265	0,348	− 0,000 36	$4{,}421\cdot 10^{-40}$	$1{,}638\cdot 10^{-8}$	1663,6	87,0

§ 5. Der Isotopieeffekt der optischen Banden ist zuerst von Mulliken entdeckt und ist sowohl von ihm wie von anderen Forschern theoretisch behandelt. Der Effekt wird in Elektronen-, den Kernschwingungs- und den Rotationseffekt eingeteilt. Von diesen ist der erstere sehr klein, weshalb wir ihn vernachlässigen können. Betreffs des Kernschwingungseffektes kommen Birge[1]) und Patkovsky und Curtis[2]) zu folgendem Ausdruck für eine Bande:

$$\Delta\, \nu_i = (\varrho - 1)\,(\omega' \,.\, u' - \omega'' \,.\, u''), \tag{3}$$

wo ϱ gleich $\sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$ ist. μ_1 und μ_2 bedeuten die reduzierten Massen der beiden Isotopen. Die Kernschwingungsdifferenzen sind mit ω bezeichnet. Dieser Ausdruck bietet den Vorteil, daß er von der Form der Kernschwingungsfunktion $G\,(u)$ unabhängig ist. In der Tabelle 6 sind die berechneten und beobachteten Werte dieses Effektes zusammengestellt. Aus der Tabelle

[1]) B. A. Brice, Phys. Rev. **35**, 966, 1930.
[2]) J. Patkovsky u. W. E. Curtis, Trans. Faraday Soc. **25**, 725, 1929.

geht hervor, daß die Übereinstimmung gut ist. Von einigen sehr kleinen Abweichungen können wir aber nicht ganz absehen.

Tabelle 6. Kernschwingungseffekt.

Bande	Beobachtet	Berechnet	Bande	Beobachtet	Berechnet
2—3	0,20	0,20	4—7	0,51	0,48
2—4	0,30	0,30	4—8	0,55	0,53
3—4	0,28	0,26	5—7	0,50	0,46
3—5	0,40	0,35	5—8	0,52	0,52
3—6	0,47	0,43	5—9	0,55	0,55
4—5	0,36	0,33	6—10	0,54	0,54
4—6	0,45	0,41			

Eine Formeldarstellung des Rotationseffektes wird zufolge der Wechselwirkung zwischen einerseits der Rotation, andererseits der Kernschwingung und Elektronenbewegung etwas schwieriger. Für den Rotationseffekt eines Zustandes gibt Birge folgenden Ausdruck:

$$\Delta \nu_i = (\varrho^2-1)\cdot B_e\cdot(J+\tfrac{1}{2})^2-(\varrho^3-1)\cdot\alpha(v+\tfrac{1}{2})\cdot(J+\tfrac{1}{2})^2+(\varrho^4-1)\cdot D_e\cdot(J+\tfrac{1}{2})^4.$$

Dieser Ausdruck paßt in unserem Falle nicht gut, weil nicht die einfache Formel (1) gilt. Wir können z. B. nicht aus obigem Ausdruck die große beobachtete Isotopieaufspaltung in den Banden der $v' = 1$- und $v' = 2$-Zustände, erklären. Machen wir dagegen die Annahme, daß die B_v-Werte den Maßfaktor ϱ^2, die D_v-Werte ϱ^4 und die F_v-Werte ϱ^6 haben, bekommt man leicht folgenden Ausdruck, der für kleine ϱ gilt,

$$\Delta \nu_i = \frac{(\varrho-1)\cdot(J+\frac{1}{2})\cdot \Delta_2 F(J)}{2}. \qquad (4)$$

Ein Vergleich zwischen den beobachteten und den nach dieser Formel berechneten Aufspaltungen einiger Banden gibt Fig. 3. Man findet, daß

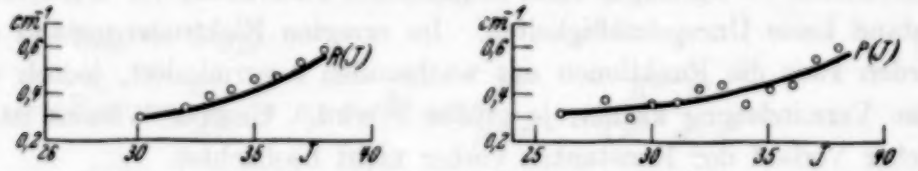


Fig. 3. Die Isotopieaufspaltung der Bande (1—3). ○○○○ beobachtet. ———— berechnet.

die Formel annähernd richtige Werte liefert. Die Abweichungen, die im allgemeinen nicht 0,05 Frequenzeinheiten übersteigen, dürfen auf unseren etwas vereinfachten Annahmen beruhen. So ist z. B. die Annahme von dem Massenfaktor ϱ^2 für B_v nicht ganz richtig, da in der Formel $B_v = B_e + \alpha\,(v+\frac{1}{2})$ nur B_e einen solchen Massenfaktor hat, während α nach Birge den Massenfaktor ϱ^3 hat.

§ 6. In vieler Hinsicht hat die Analyse mehrere auffallende Ergebnisse geliefert, auf die wir hier aufmerksam machen wollen. In der Fig. 4 geben wir die Rotationstermdifferenzen $\Delta_2 F(J)$ für den erregten Zustand als Funktion der Rotationsquantenzahl J. Man sieht, daß die Termdifferenzen für $v' = 0$ bis $v' = 2$ ein Maximum erreichen, während die Funktion für $v' = 3$ eine Inflexion zeigt. Wir wollen auch einen Vergleich mache

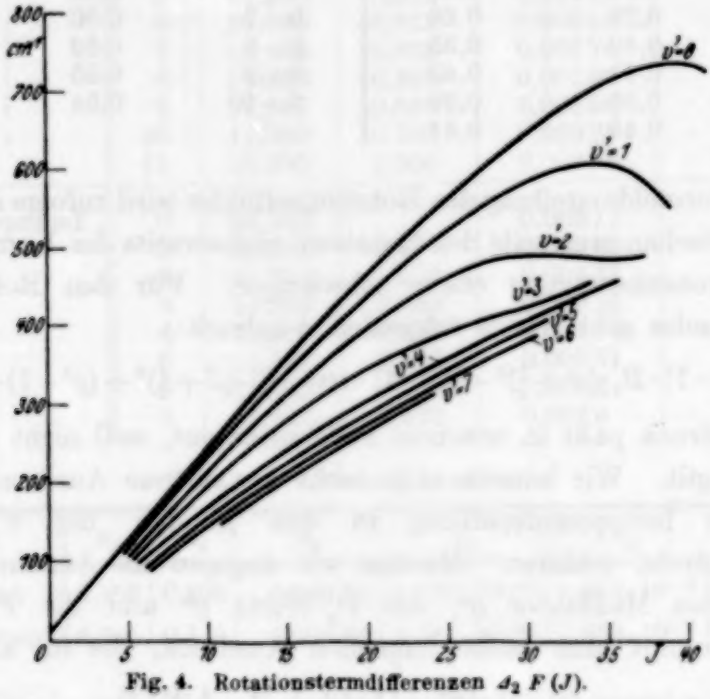


Fig. 4. Rotationstermdifferenzen $\Delta_2 F(J)$.

zwischen den Termdifferenzen $\Delta G(v + \frac{1}{2})$ der Kernschwingung und den B_v-Werten in den beiden Elektronenzuständen. Wie aus den Fig. 5 und 6 hervorgeht, wo $\Delta G(v + \frac{1}{2})$ und B_v als Funktionen der Kernschwingungsquantenzahl v aufgetragen sind, zeigen diese Funktionen für den Normalzustand keine Unregelmäßigkeiten. Im erregten Elektronenzustand aber werden zwar die Funktionen mit wachsenden v vermindert, jedoch wird diese Verminderung kleiner, je größer v wird. Unseres Wissens ist ein solcher Verlauf der Konstanten vorher nicht beobachtet.

Aus der Konvergenzgrenze des Kernschwingungsniveaus können wir die Dissoziationsenergie des Normalzustandes auf

$$D = 19000 \text{ cm}^{-1}$$

schätzen. Farkas[1]) berechnet sie auf Grund von Versuchen über die Flüchtigkeit des Silberhydrids zu dem ähnlichen Wert

$$D = 20000 \pm 2000 \text{ cm}^{-1}.$$

[1]) A. Farkas, l. c.

Wie aus der Fig. 5 hervorgeht, läßt sich eine solche Bestimmung der Konvergenzgrenzen im erregten Zustand nicht durchführen. Der von dem einen von uns[1]) gegebene Wert ($D \sim 6300\ \mathrm{cm^{-1}}$) war berechnet, bevor die Niveaus $v' = 5$ bis $v' = 7$ bekannt waren.

In der Fig. 7 geben wir die Potentialkurven der beiden Zustände. Bei der Berechnung sind wir zum Teil nach einem von uns (E. O.) folgenden

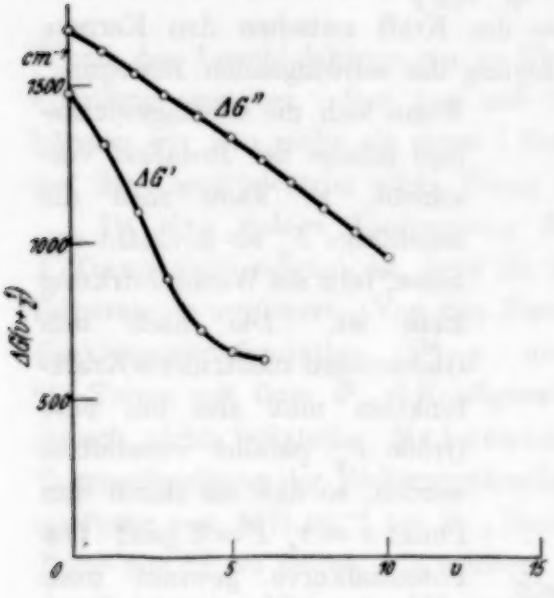


Fig. 5.

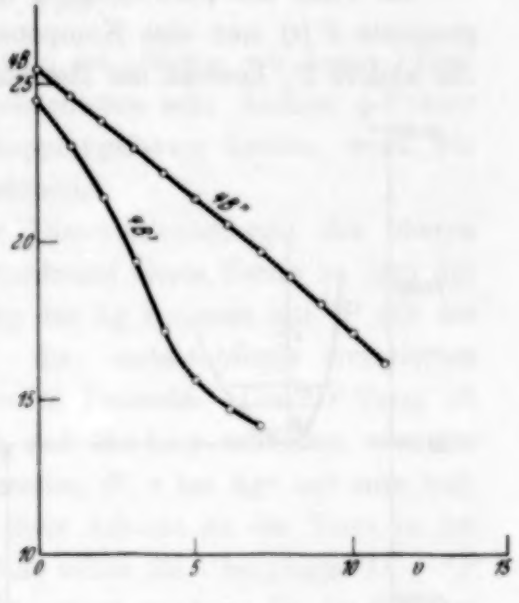


Fig. 6.

Weg gegangen, wobei sich wesentlich einfachere Formeln als die vorher benutzten ergeben. Nehmen wir die Bezeichnungen von Mulliken an, so ist für ein rotierendes Molekül:

$$E_{\mathrm{Kin}} = \mu \cdot r^2 \cdot \frac{\dot{\Phi}^2}{2} = \frac{P^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2} = \frac{K^2 \cdot h^2}{8\pi^2 \cdot \mu \cdot r^2}, \tag{5}$$

$$E_{\mathrm{Pot}} = U(r), \tag{6}$$

$$-F(r) = \frac{dU}{dr} = \mu \cdot r \cdot \dot{\Phi}^2 = \frac{P^2}{\mu \cdot r^3} = \frac{K^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot \mu \cdot r^3}, \tag{7}$$

$$\frac{dU}{dK} = \frac{K^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot \mu \cdot r^3} \cdot \frac{dr}{dK}, \tag{8}$$

$$\frac{1}{2} \Delta_2 P \cdot hc = \frac{dE_{\mathrm{Kin}}}{dK} + \frac{dU}{dK},$$

$$\frac{1}{2} \Delta_2 F \cdot hc = \frac{K \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot \mu \cdot r^3}. \tag{9}$$

[1]) E. Bengtsson, Nature, l. c.

Aus (6) und (9) erhält man

$$\left.\begin{aligned} r &= \sqrt{\frac{K}{\Delta_2 F}} \cdot \sqrt{\frac{h}{2\pi^2 \cdot c \cdot \mu}}, \\ F(r) &= -\frac{K \cdot \Delta_2 F}{2 \cdot r} \cdot hc. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Im Falle des schwingenden und rotierenden Moleküls ist das obengenannte $F(r)$ nur eine Komponente der Kraft zwischen den Kernen, die andere F_ϱ bewirkt die Beschleunigung der schwingenden Bewegung. Wenn sich die Gleichgewichtslage infolge der Rotation verschiebt, so kann man die zugehörige F_ϱ als konstant ansehen, falls die Wechselwirkung klein ist. Die nach den Gleichungen konstruierte Kraftfunktion muß also um eine Größe F_ϱ parallel verschoben werden, so daß sie durch den Punkt $r = r_e$ $F = 0$ geht. Die Potentialkurve gewinnt man dann durch Planimetrierung. Die nach dieser Methode berechneten Teile der Potentialkurven umfassen den Bereich von $r = r_e$ bis $r = 1{,}95$ Å im erregten Zustand und bis $r = 1{,}8$ Å im Normalzustand. Im übrigen ist die Methode von Condon angewandt. Aus den Potentialkurven folgt, daß die Banden größter Intensität auch die bevorzugten Übergänge repräsentieren. Man bekommt z. B. auch ein Verständnis dafür, warum die Banden $2-0$, $3-0$ auf unseren Platten nicht erkennbar sind.

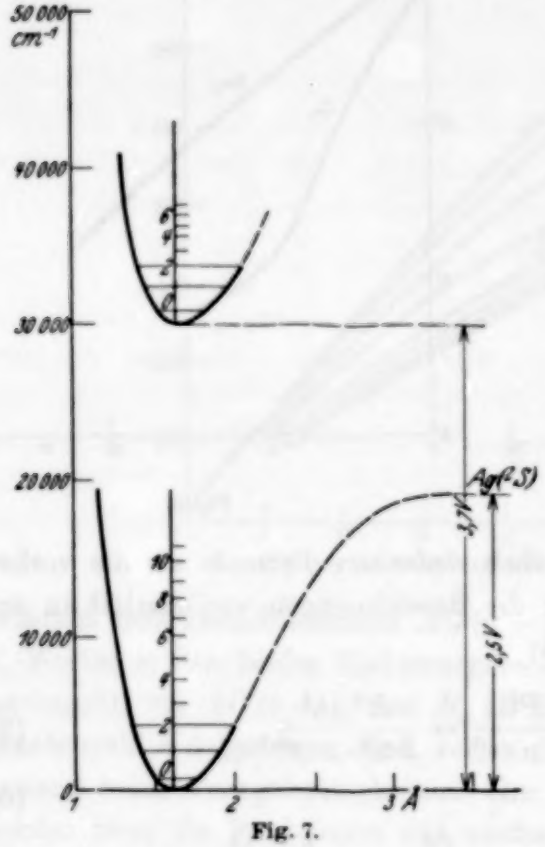


Fig. 7.

Mit Mulliken[1]), Hulthén[2]) und dem einen von uns schreiben wir das normale $^1\Sigma$-Niveau einem normalen Silberatom (^2S) zu. Das normale Silberatom hat ein Elektron in einer 5 s-Bahn außerhalb der abgeschlossenen

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929.
[2]) E. Bengtsson u. E. Hulthén, Trans. Faraday Soc. **25**, 752, 1929.

Schale von zehn 4 d-Elektronen. Nach Hund[1]) wird diese abgeschlossene Schale durch große Stabilität gekennzeichnet und hängt mit der strengen Einwertigkeit des Silbers zusammen. Da das tiefe $^2D'$-Dublett des Silberatoms vermutlich sehr hoch in der Nähe von ^2P liegt (siehe unten), finden wir eine weitere Stütze unserer Zuordnung in dem Erscheinen dieser Banden in Absorption[2]). Die Elektronenkonfiguration wird

$$4\,d\sigma^2 \,.\, \pi^2 \,.\, \delta^4 \,.\, 5\,s\sigma^2.$$

Wenn das Leuchtelektron ein $s\sigma$-Elektron ist, dürfen wir keine l-Entkopplung erwarten. Den von uns beobachteten sehr kleinen ϱ-Faktor können wir also nicht als einen l-Entkopplungsfaktor deuten, wenn wir auf das Leuchtelektron allein Bezug nehmen.

Da eine sichere Bestimmung der Dissoziationsenergie des oberen Σ-Terms nicht möglich ist, wird die Zuordnung dieses Terms zu dem des Silberatoms erschwert. Von den Termen des Ag kommen nur ^2P mit der Elektronenkonfiguration $d^{10} \,.\, p$ und die metastabilen invertierten $^2D'$-Terme mit ihrer $d^9 \,.\, s^2$-Konfiguration in Betracht. Der $^2D'$-Term ist jedoch nicht bekannt. McLennan[3]) und McLay schließen von der Termaufspaltung der Elektronenkonfiguration $d^9 \,.\, s$ bei Ag^+ auf eine Aufspaltung von 4471 cm^{-1} bei D. Nach ihrer Ansicht ist der Term in der Nähe von ^2P zu finden. In solchem Falle sollen die Übergänge $^2D' - {}^2P$ durch intensive Linien im Ultrarot repräsentiert werden. Da die von uns verwendete Lichtquelle auch für eine Untersuchung des Linienspektrums von Ag großes Interesse haben dürfte, beabsichtigen wir es im nahen Ultrarot zu photographieren, um nach den oben erwähnten Linien zu suchen.

Eine Untersuchung der Rotationsterme zeigt, daß im Normalzustand die Terme bis $v'' = 8$ der Rotationstermformel von Kratzer folgen, d. h. daß die D_v-Werte ungefähr konstant und gleich $\frac{4\,B_e^3}{\omega_e^2}$ sind. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Wechselwirkung zwischen Rotation und Kernschwingung (siehe $\Delta\, 4B_v$ in Tabelle 4). Im erregten Zustand stimmen diese D_v-Werte nur für $v' = 0$ und $v' = 5$. Im übrigen folgen die Terme nicht der oben erwähnten Formel. Nach Weizel[4]) ist dies ein Hinweis auf eine vorhandene l-Entkopplung. Das Leuchtelektron soll also hier ein $p\sigma$- oder $d\sigma$-Elektron sein. Verfolgen wir diesen Gedankengang, so

---

[1]) F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente. 1927.
[2]) E. Hulthén u. R. V. Zumstein, l. c.
[3]) J. C. McLennan u. A. B. McLay, Trans. Roy. Soc. Canada (3) **22**, Sect. III, 1, 1928.
[4]) W. Weizel, ZS. f. Phys. **60**, 599, 1930.

können wir vielleicht auch den Verlauf der Rotationstermdifferenzen in Fig. 4 deuten. Bei kleiner Rotation stellt sich l zur Molekülachse ein und die Rotationsenergie läßt sich durch die genäherte Formel $F(J) = B(J+\frac{1}{2})^2$ darstellen. Bei großer Rotation dagegen bekommt man eine Komponente zur Rotationsachse, wobei die Rotationsenergie angenähert der Formel $F(J) = B(J+\frac{1}{2}-\varrho)^2$ folgt. Wir nehmen an, daß ϱ positiv ist und dem Wert 1 oder 2 zustrebt. Nach vollständiger Entkopplung sollen dann die Differenzen $\Delta_2 F(J)$ wieder anwachsen. Ein solches Anwachsen von $\Delta_2 F(J)$ finden wir bei $v' = 2$ schwach ausgeprägt, während es sich in der Inflexion der Kurve $v' = 3$ gut widerspiegelt. Bei zunehmender Schwingung wird in leichtverständlicher Weise[1]) die Quantenzahl des Elektrons weniger scharf definiert und die l-Entkopplung verwischt. Auch dies Verhältnis ist im Einklang mit unseren Kurven in Fig. 4, wo diejenigen für höhere v'-Werte ($v' = 4, 5, 6, 7$) angenähert in Gerade übergehen.

Eine andere Erklärung für den Verlauf der G_v- und B_v-Werte liegt vielleicht in der Annahme, daß ein unbekannter Elektronenterm störend hinzutritt.

Wir sehen also, daß dies scheinbar so einfache Bandensystem bei großen J- und v-Quantenzahlen mehrere auffallende Eigenschaften zeigt, und daß es also von Interesse ist, die experimentellen Bedingungen in ähnlicher Richtung auszudehnen, wie es hier versucht ist.

Für viele wertvolle Ratschläge während des Arbeitens sagen wir dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. E. Hulthén, unseren besten Dank.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, August 1931.

---

[1]) W. Weizel, ZS. f. Phys. **59**, 320, 1929.

Zur Theorie der Magnetostriktion.

Von **Takesi Hayasi** in Sendai.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1931.)

Es wird bewiesen, daß die Gitterenergie des magnetisierten Kristalls von der äußeren Form des Kristallstücks abhängt, und die Abhängigkeit der Magnetostriktion von der Form des Kristallstücks wird durch ein Beispiel erläutert.

§ 1. Die potentielle Energie des Dipolgitters. Wir betrachten zunächst ein einfaches Raumgitter mit den Gitterkonstanten a, b, c und wählen die Zellenkanten zu den Koordinatenachsen x, y, z. Im allgemeinen kann das Gitter, und folglich auch die Koordinatenachsen, schiefwinklig sein. Jeder Gitterpunkt

$$x = la, \qquad y = mb, \qquad z = nc$$

sei je mit einem Dipol besetzt, wobei $l\,m\,n$ ganze Zahlen bedeuten. Alle die Momente μ der Dipole seien gleich groß und parallel gerichtet. Bekanntlich ist die potentielle Energie, die der Dipol O gegen alle anderen hat, durch

$$\varphi_0 = \frac{\mu^2}{2} \sum \frac{1}{r_{lmn}^3} (1 - 3\cos^2 \vartheta_{lmn}) \tag{1}$$

gegeben. Hier bedeutet r den Radiusvektor von O und ϑ den Winkel zwischen r und μ. Diejenige mit den Indizes $l\,m\,n$ bedeutet die betreffende Größe an dem Punkte $x = la$, $y = mb$, $z = nc$, und bei der Summation in bezug auf die Gitterpunkte ist der Punkt O, $l = m = n = 0$, ausgeschlossen. Der Faktor $\frac{1}{2}$ dazu entspricht dem, daß man eine Hälfte der wechselseitigen potentiellen Energie als den Anteil von O und die andere Hälfte als den Anteil des anderen ansehen kann.

Bei der Berechnung muß man aber vorsichtig sein, denn die Serien-summe (1) ist nicht unbedingt konvergent. Sehr merkwürdig ist, daß man meines Wissens diese Seriensumme bis jetzt so behandelt hat, als ob sie unbedingt konvergent wäre. Viele Autoren haben sich mit groben Auswertungen begnügt, indem sie den Summationsbereich nur auf eine Kugel beschränkt haben[1]). Wie man unten sieht, kann eine solche Berechnung

[1]) Vielleicht ist die Arbeit von G. S. Mahajani [Phil. Trans. (A) **228**, 63, 1929] die einzige Ausnahme.

keineswegs einen richtigen Wert ergeben. Wir müssen den Summationsbereich unbedingt auf alle Gitterpunkte erweitern[1]).

Wir denken, wie üblich, die Funktion $f(x, y, z) = \frac{\mu^2}{2r^3}(1 - 3\cos^2\vartheta)$ im Raume kontinuierlich verteilt und teilen den Raum mit den Ebenen $x = (l - \frac{1}{2})a$, $y = (m - \frac{1}{2})b$, $z = (n - \frac{1}{2})c$ in Zellenparallelepipeda ein. Dann ersetzen wir die Glieder $f(la, mb, nc)$ in (1) durch die aus den entsprechenden Zellen genommenen Mittelwerte von $f(x, y, z)$. Dadurch erscheint der Fehler

$$\varepsilon_{lmn} = f(la, mb, nc) - \frac{1}{\Delta}\int_{\Delta} f(x, y, z)\, dv. \tag{2}$$

Hier bedeutet dv die Volumenelemente und Δ das Volumen einer Zelle. Aber wir können leicht beweisen, daß ε_{lmn} in der Ferne wie r^{-4} verschwindet[2]). Also konvergiert die Summe der Fehler $\sum \varepsilon_{lmn}$ unbedingt. Ihr Wert ist daher sehr klein, wenn sie in bezug auf Gitterpunkte in einem Gebiet summiert wird, das von O weit entfernt liegt.

So können wir die Seriensumme (1) folgendermaßen auswerten. Wir teilen mit einer den Punkt O umgebenden geschlossenen Fläche das Raumgitter in zwei Gebiete ein. In dem inneren Gebiet berechnen wir (1) unmittelbar, und in dem äußeren Gebiet ersetzen wir die Summe durch das entsprechende Integral

$$\frac{1}{\Delta}\int f(x, y, z)\, dv. \tag{3}$$

Wenn wir die Grenzfläche nach allen Richtungen hinreichend erweitern, so kann die Auswertung beliebig genau sein. Hier seien einige Sätze bezüglich der Auswertung gegeben.

I. Integriert man (3) in einem von O ins Unendliche ausgedehnten Kegel, so ergibt sich

$$\frac{\mu^2}{2}\frac{1}{\Delta}\int_{\omega}\int_{r=r_0}^{r=\infty}\frac{1}{r^3}(1 - 3\cos^2\vartheta)\, r^2\, d\omega\, dr = \frac{\mu^2}{2\Delta}\int_{\omega}(1 - 3\cos^2\vartheta)\, d\omega \Big|\log r\Big|_{r=r_0}^{r=\infty},$$

wo ω den Öffnungswinkel des Kegels bedeutet. Offenbar ist dieser Wert unendlich groß und positiv oder negativ, je nachdem der Faktor $1 - 3\cos^2\vartheta$ in dem Öffnungswinkel positiv oder negativ ist. Daher ist das Integral (3),

[1]) Vielleicht ist es hier unnötig, strenge Beweise zu geben, da schon die unmittelbare Anschauung fast genügt. Weil es aber die Konvergenzfrage betrifft, so habe ich den mathematischen Anhang am Ende hinzugefügt.

[2]) Vgl. den Anhang.

folglich auch die Seriensumme (1), nicht unbedingt konvergent. Das Integral (3) kann sogar einen beliebigen Wert annehmen, wenn man den Integrationsbereich in der einen oder anderen Richtung erweitert.

II. Zwei miteinander ähnliche und (in bezug auf O) ähnlich liegende Gebiete liefern zu dem Integral (3) ganz gleiche Beiträge, da der Beitrag eines Elementarvolumens dv

$$\frac{\mu^2}{2\Delta}\frac{1}{r^3}(1-3\cos^2\vartheta)\,dv$$

unverändert bleibt, weil dv sich wie r^3 ändert.

III. Wie man leicht beweisen kann, liefert das Gebiet zwischen zwei den Punkt O umgebenden ähnlichen und ähnlich gelegenen geschlossenen Flächen F_1, F_2 keinen Beitrag zu dem Integral (3).

IV. Ein nach beiden Seiten unendlich langer Zylinder, dessen Achse mit der Richtung von μ zusammenfällt, liefert keinen Beitrag zu dem Integral (3). Es genügt, diesen Satz bezüglich eines unendlich dünnen Zylinders zu beweisen. Bezeichnet man den Querschnitt des Zylinders mit $d\sigma$ und seinen minimalen Abstand von O mit p, so ergibt sich

$$\frac{\mu^2}{2\Delta}\int\frac{1}{r^3}(1-3\cos^2\vartheta)\,d(r\cos\vartheta)\,d\sigma$$

$$=\frac{\mu^2}{2\Delta}\frac{d\sigma}{p^3}\int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi}\sin^3\vartheta\,(1-3\cos^2\vartheta)\,d(\operatorname{cotg}\vartheta)=0.$$

V. In einem unendlich langen Rechtszylinder, dessen Achse durch den Punkt O in der Richtung des Dipolmoments läuft, ist die potentielle Energie des Dipols O, wie oben gesagt, die Summe der beiden folgenden Teile:

Die Seriensumme (1) innerhalb irgend einer den Punkt O umgebenden Grenzfläche.

Das Integral außerhalb der Grenzfläche.

Offenbar gibt der erste Teil einen endlichen bestimmten Wert. Der letzte Teil

$$\frac{\mu^2}{2\Delta}\int\frac{1}{r^3}(1-3\cos^2\vartheta)\,dv$$

ist auch endlich und bestimmt, wie man leicht beweisen kann. Wenn man als Grenzfläche z. B. eine dem Zylinder eingeschriebene Kugel mit dem Mittelpunkt in O nimmt, so erhalten wir

$$-\frac{\mu^2}{2\Delta}\frac{4\pi}{3}.$$

Aber nach IV können wir, ohne sonst etwas zu ändern, diesem Rechtszylinder einen anderen Zylinder parallel hinzufügen, dessen Querschnitt ganz beliebig ist[1]).

§ 2. Die Entmagnetisierungskraft. Summieren wir die potentielle Energie (1) in bezug auf alle Gitterpunkte in einem Kristallstück, so erhalten wir die potentielle Energie, die der Dipol im Koordinatenanfangspunkt O gegen die anderen hat. Aber dann muß die Berechnung im einzelnen Falle gemäß der äußeren Form des Kristallstücks erneuert werden. Folglich ist es sicher zweckmäßig, im einzelnen Falle das gewünschte Resultat dadurch zu erlangen, daß wir die Berechnung bei irgend einer als normal betrachteten Form gemäß der speziellen äußeren Form des Kristallstücks einfach modifizieren.

Wie oben bereits gesagt, hat der Dipol O, wenn das Kristallstück die in der Richtung der Magnetisierung unendlich lange zylindrische Form hat (insofern dessen Querdimension im Vergleich mit den Gitterkonstanten sehr groß ist), gegenüber den anderen eine bestimmte potentielle Energie, ganz unabhängig von der Form des Querschnitts des Zylinders. Deshalb ist es sehr vorteilhaft, diese Form als die normale zu wählen. Natürlich ist das nur aus praktischen Gründen bequem, es liegt kein Zwang dazu vor; zum Beispiel kann man auch eine Kugel benutzen. In der Tat würde sich bei der Kugel die Berechnung wegen der Symmetrie in vielen Fällen sehr vereinfachen. Doch spielt der nach der Magnetisierung unendlich lange Zylinder eine besondere Rolle in der Theorie des Ferromagnetismus, und zwar ist in diesem Falle der Entmagnetisierungsfaktor gleich Null. Auch hier ist es bequem, diese Form als normale zu wählen.

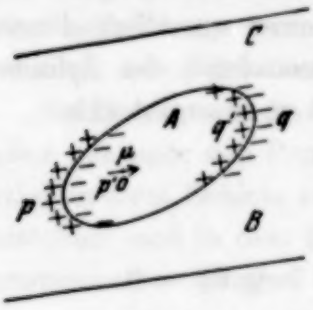


Fig. 1.

Die äußere Form eines beliebigen Kristallstücks sei A (Fig. 1). Wir stellen uns jetzt einen diesen Kristall enthaltenden Zylinder C vor, den wir als die Fortsetzung des Kristalls annehmen. Um die geforderte potentielle Energie des Dipols O gegenüber den anderen in A zu finden, genügt es natürlich, die potentielle Energie (1) in bezug auf die Gitterpunkte zu summieren. Gleichwohl können wir die Berechnung auch so ausführen, daß wir erstens die potentielle Energie des Dipols O gegen den ganzen Zylinder C, zweitens die potentielle Energie des Dipols O gegen den Teil B, der zusammen

[1]) Man kann leicht beweisen, daß diese Methode nicht nur für den oben geschilderten einfachen, sondern auch für den Polykristall sowie für das komplizierte Gitter gültig ist, dessen Zelle viele, nicht parallel gerichtete Dipole enthält.

mit A den gesamten Zylinder C bildet, berechnen und dann diese von jener subtrahieren. Die Berechnung in bezug auf B ist selbstverständlich mit der Integration durchführbar. Auf den Dipol O wirkt der Teil B wie der Magnetismus p, q, der auf der inneren Oberfläche des Loches von B erscheint. Man kann als die potentielle Energie des Dipols O gegen den Teil B die gegen den Magnetismus p, q nehmen. Aber, falls es A allein gibt, erscheint der Magnetismus p', q' auf der Oberfläche von A und ist entgegengesetzt gleich p, q. Die potentielle Energie des Dipols O gegen p, q ist also entgegengesetzt gleich der gegen p', q'. Daher ist das Wegnehmen der Energie gegen p, q gleichbedeutend mit der Addition derjenigen gegen p', q'. Und das durch diesen Magnetismus p', q' entstehende magnetische Feld wird gewöhnlich Entmagnetisierungsfeld genannt. Also gelangen wir zu folgendem Resultat: Wenn man die potentielle Energie des Dipols O gegen die anderen in A berechnen will, so berechnet man zuerst die gegen den Zylinder C und addiert dann dazu die potentielle Energie für das Entmagnetisierungsfeld von A.

Die potentielle Energie des Dipols O gegen die anderen in C wird unabhängig von dem Querschnitt bestimmt (vgl. § 1, V). Falls uns daher die Entmagnetisierungskraft bekannt ist, wird dadurch die Berechnung der potentiellen Energie eines Dipols in hohem Grade erleichtert.

Wenn die äußere Form des Kristallstücks außerdem ein Ellipsoid ist, so ist darin das Entmagnetisierungsfeld überall gleichmäßig, weshalb wir die potentielle Energie eines beliebigen Dipols leicht berechnen können.

§ 3. Die Magnetostriktion des Kristalls. Kürzlich hat Becker[1]) die Magnetostriktion des kubischen Gitters untersucht und für den Eisen-Einkristall mit den Versuchen qualitativ übereinstimmende Resultate erhalten. Sicher ist seine Berechnung im Falle eines kugelförmigen Kristallstücks richtig. Für andere Fälle aber muß man, wie man unten sieht, die Berechnung etwas modifizieren.

Es scheint mir unmöglich zu sein, die Magnetostriktion wie Becker vollständig quantitativ zu erklären, da dies Phänomen vielleicht einen viel komplizierteren Charakter hat. Jedoch kann man nicht daran zweifeln, daß ein Teil der Magnetostriktion durch die Dipolwirkung der Elementarmagnete verursacht wird. Hier wollen wir den von der Dipolwirkung herrührenden Anteil berechnen[2]) und zeigen, daß in der Magnetostriktion

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930.

[2]) Dieser Anteil der Magnetostriktion wird nicht durch die Magnetisierungsintensität und die *Feldstärke*, sondern durch die Magnetisierungsintensität und die *äußere Form* des Kristallstücks bestimmt.

die äußere Form des Kristallstücks neben der Magnetisierungsintensität J und dem magnetischen Feld H eine bedeutende Rolle spielt und so die Magnetostriktion lediglich durch J und H, ohne Angabe der äußeren Form, keineswegs eindeutig bestimmbar ist. Der Gedankengang läuft mit dem von Becker an sich ganz parallel. Die Bezeichnungen entlehnen wir auch seiner Arbeit.

Wir nehmen z. B. ein raumzentriert-kubisches Gitter, dessen äußere Form ein verlängertes Rotationsellipsoid ist, und zwar mit den drei Achsen in den Richtungen der Zellenkanten [100]. Und wir nehmen an, daß in dem Kristall jeder Gitterpunkt mit einem nach der Rotationsachse des Ellipsoids gerichteten Dipol μ versehen sei.

Wir bezeichnen:

1. die Wechselwirkungsenergie zwischen den Dipolen im Kristall mit φ_{dip},
2. die elastische Energie der homogenen Verzerrung mit φ_{elast}, und
3. die potentielle Energie der Dipole gegen das von außen wirkende magnetische Feld mit φ_{feld}.

Zunächst wollen wir die Energie φ_{dip} berechnen. Beim verzerrungsfreien raumzentriert-kubischen Gitter bezeichnen wir die Gitterkonstante mit $2d$ und nehmen die Kristallachsen zu Koordinatenachsen; dann ist jeder Gitterpunkt durch $x = ld$, $y = md$ und $z = nd$ gegeben, wo die ganzen Zahlen l, m und n entweder alle gerade oder alle ungerade sind. Ferner nehmen wir die Rotationsachse des Ellipsoids zur x-Achse, die gleichzeitig die Richtung des Dipolmoments ist, so daß seine Richtungskosinus durch ($\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$) gegeben sind. Bezeichnen wir die Verzerrungskomponenten mit A_{ik}, so sind die Koordinaten der Gitterpunkte nach der Verzerrung durch

$$\left.\begin{aligned} x_{lmn} &= d\,(l + A_{11}\,l + A_{12}\,m + A_{13}\,n),\\ y_{lmn} &= d\,(m + A_{21}\,l + A_{22}\,m + A_{23}\,n),\\ z_{lmn} &= d\,(n + A_{31}\,l + A_{32}\,m + A_{33}\,n) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

gegeben, wobei d eine Hälfte der Gitterkonstante bedeutet.

Die potentielle Energie, die der im Koordinatenanfangspunkt O liegende Dipol gegen den im Punkt (l, m, n) befindlichen hat, wird durch

$$\varphi_{lmn} = \frac{\mu^2}{2}\left[\frac{1}{\sqrt{x_{lmn}^2 + y_{lmn}^2 + z_{lmn}^2}^{\,3}} - 3\,\frac{x_{lmn}^2}{\sqrt{x_{lmn}^2 + y_{lmn}^2 + z_{lmn}^2}^{\,5}}\right] \tag{5}$$

angegeben, die wegen (4) bis auf die Glieder zweiten Grades in A_{ik} als

$$\varphi_{lmn} = \frac{\mu^2}{2\,d^3}\,(U_{lmn} - 3\,V_{lmn})$$

ausgedrückt werden kann, wo

$$U_{lmn} = \frac{1}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^3} - 3\frac{1}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5}(A_{11}l^2 + A_{12}lm + A_{13}ln + A_{21}ml + A_{22}m^2 + A_{23}mn + A_{31}nl + A_{32}nm + A_{33}n^2),$$

$$V_{lmn} = \frac{l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} + A_{11}\left(\frac{2l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} - \frac{5l^4}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right)$$
$$+ A_{12}\left(\frac{2ml}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} - \frac{5l^3m}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right)$$
$$+ A_{13}\left(\frac{2nl}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} - \frac{5l^3n}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right)$$
$$+ A_{21}\left(\frac{-5ml^3}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right) + A_{22}\left(\frac{-5m^2l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right) + A_{23}\left(\frac{-5mnl^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right)$$
$$+ A_{31}\left(\frac{-5nl^3}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right) + A_{32}\left(\frac{-5nml^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right) + A_{33}\left(\frac{-5n^2l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right)$$

ist. Die gesamte potentielle Energie φ_0 des Dipols O gegen die anderen ist also

$$\varphi_0 = \sum \varphi_{lmn},$$

wo der Fall $l = m = n = 0$ ausgeschlossen ist. Weil in den Gitterebenen, welche zu der Achse x senkrecht stehen, die positiven und negativen Werte von m oder n wegen der Symmetrie der Form des Kristallstücks gleichfalls erscheinen, so verschwinden die Glieder ungeraden Grades in m und n, weshalb keine A_{ik} $(i \neq k)$ in φ_0 enthalten sind. Also erhalten wir

$$\varphi_0 = \frac{\mu^2}{2d^3}\sum\left[\frac{1}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^3} - 3\frac{l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} + A_{11}\left(\frac{-9l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} + \frac{15l^4}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right) + A_{22}\left(\frac{-3m^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} + \frac{15m^2l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right) + A_{33}\left(\frac{-3n^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} + \frac{15n^2l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right)\right]. \quad (6)$$

Indem wir eine Kugel um O dem Ellipsoid eingeschrieben denken, teilen wir die Summation (6) in zwei Teile, den einen innerhalb der Kugel $\sum_{\text{I}}$ und den anderen außerhalb ihrer $\sum_{\text{II}}$. Den ersten Teil kann man aus Beckers Berechnung entnehmen:

$$\sum_{\text{I}} \varphi_{lmn} = \frac{\mu^2}{2d^3} S\,(-2A_{11} + A_{22} + A_{33})^1), \quad (7)$$

[1]) Dieser Ausdruck ist der von R. Becker für $\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$.

wo

$$S = \frac{3}{2} \sum_{'} \left(\frac{1}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^3} - 5 \frac{l^4}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7} \right). \tag{8}$$

Die Summation außerhalb der Kugel ergibt sich als

$$\sum_{''} \varphi_{lmn} = \frac{\mu^2}{2d^3} \{L + 3(A_{11}K_1 + A_{22}K_2 + A_{33}K_3)\}, \tag{9}$$

wenn man hier

$$\left.\begin{aligned} L &\equiv \sum_{''} \left(\frac{1}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^3} - \frac{3l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} \right), \\ K_1 &\equiv \sum_{''} \left(\frac{-3l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} + \frac{5l^4}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7} \right), \\ K_2 &\equiv \sum_{''} \left(\frac{-m^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} + \frac{5l^2m^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7} \right), \\ K_3 &\equiv \sum_{''} \left(\frac{-n^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} + \frac{5l^2n^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7} \right) \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

setzt. Weil die Summation über m und n wegen der symmetrischen Form des Ellipsoids gleichberechtigt ist, so ist

$$K_2 = K_3. \tag{11}$$

Und wie aus den Definitionen von L, K_1, K_2 und K_3 leicht erkennbar ist, besteht die Relation

$$L + K_1 + K_2 + K_3 = 0. \tag{12}$$

Dabei bedeutet L die potentielle Energie, die der Dipol O gegen die zwischen der Kugel und dem Ellipsoid liegenden hat. Daher können wir bei ihrer Abschätzung die Summation durch die Integration ersetzen und überdies auch auf K_1 und K_2 dasselbe Verfahren anwenden[1]). Die Gleichung des Ellipsoids sei

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2+z^2}{R^2} = 1, \tag{13}$$

wobei a die längere Achse und R die andere ist. In bezug auf die Polarkoordinaten r, ϑ, φ $(x = r\cos\vartheta,\ y = r\sin\vartheta\sin\varphi,\ z = r\sin\vartheta\cos\varphi)$ kann man das Ellipsoid wie folgt ausdrücken:

$$r(\vartheta) = \frac{a}{\sqrt{\cos^2\vartheta + p^2\sin^2\vartheta}}, \tag{13'}$$

wo $p = \frac{a}{R}$ das „Dimensionsverhältnis" bedeutet.

[1]) Vgl. den Anhang.

Dann haben wir für L, K_1, K_2 und K_3 die folgenden Abschätzungen:

$$L = \frac{1}{4}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_R^{r(\vartheta)} r^2 \sin\vartheta\, dr\, \frac{1-3\cos^2\vartheta}{r^3}$$

$$= \pi\left\{-\frac{1}{3} + \frac{1}{p^2-1}\left(\frac{p}{\sqrt{p^2-1}}\log\left(p+\sqrt{p^2-1}\right)-1\right)\right\},$$

$$K_1 = \frac{1}{4}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_R^{r(\vartheta)} r^2 \sin\vartheta\, dr\, \frac{-3\cos^2\vartheta + 5\cos^4\vartheta}{r^3}$$

$$= \pi\left\{\frac{1}{5} + \frac{1}{3(p^2-1)} + \frac{p^2}{(p^2-1)^2} - \frac{p^3}{(p^2-1)^2\sqrt{p^2-1}}\log\left(p+\sqrt{p^2-1}\right)\right\},$$

$$K_2 = K_3 = \frac{1}{4}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_R^{r(\vartheta)} r^2 \sin\vartheta\, dr\, \frac{-\sin^2\vartheta\sin^2\varphi + 5\cos^2\vartheta\sin^2\vartheta\sin^2\varphi}{r^3}$$

$$= \frac{\pi}{2}\left\{\frac{2}{15} - \frac{1}{3(p^2-1)} - \frac{1}{(p^2-1)^2} + \frac{p}{(p^2-1)^2\sqrt{p^2-1}}\log\left(p+\sqrt{p^2-1}\right)\right\}. \quad (14)$$

In diesen Integralen ist der Faktor $\frac{1}{4}$ darum hinzugefügt, weil zum Volumen d^3 je ein Viertel eines Dipols gehört. Daraus erhalten wir für die potentielle Energie des Dipols O gegen die anderen:

$$\varphi_0 = \frac{\mu^2}{2d^3}\left[S\left(-2A_{11}+A_{22}+A_{33}\right)+L+3\left(A_{11}K_1+A_{22}K_2+A_{33}K_3\right)\right]. \quad (6')$$

Obgleich wir oben die potentielle Energie des Dipols im Mittelpunkt des Ellipsoids O berechnet haben, hat jeder Dipol in dem Ellipsoid denselben Wert der potentiellen Energie wie (6'), weil im gleichmäßig magnetisierten Ellipsoid die Entmagnetisierungskraft überall dieselbe ist[1]) (vgl. § 2). V sei das Volumen des unverzerrten Ellipsoids und N die Zahl der Dipole in der Volumeneinheit. Dann ist NV die gesamte Zahl der Dipole, also ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den gesamten Dipolen φ_{dip},

$$\varphi_{dip} = NV\,\varphi_0.$$

Weil es zwei Dipole in einer Zelle gibt, so haben wir $N(2d)^3 = 2$, daher $\frac{1}{2}N\frac{1}{d^3} = 2N^2$. Daraus ergibt sich

$$\varphi_{dip} = 2(N\mu)^2 V\left\{S\left(-2A_{11}+A_{22}+A_{33}\right)\right.$$
$$\left.+L+3\left(A_{11}K_1+A_{22}K_2+A_{33}K_3\right)\right\}. \quad (15)$$

[1]) Nur die in der äußersten Nähe der Oberfläche liegenden Dipole seien hier ausgeschlossen.

Die elastische Energie der Verzerrung ist durch

$$\varphi_{\text{elast}} = V\left[\frac{c_{11}}{2}(A_{11}^2+A_{22}^2+A_{33}^2)+c_{12}(A_{22}A_{33}+A_{33}A_{11}+A_{11}A_{22})\right.$$
$$\left.+\frac{c_{44}}{2}\{(A_{23}+A_{32})^2+(A_{31}+A_{13})^2+(A_{12}+A_{21})^2\}\right] \qquad (16)$$

gegeben, wobei c_{11}, c_{12} und c_{44} die elastischen Konstanten des Kristalls sind.

Drittens betrachten wir die potentielle Energie, die die Dipole gegen das von außen wirkende magnetsche Feld H haben:

$$\varphi_{\text{feld}} = -HN\mu V. \qquad (17)$$

Also erhalten wir die gesamte Energie U

$$U = \varphi_{\text{dip}} + \varphi_{\text{elast}} + \varphi_{\text{feld}}.$$

Das Gleichgewicht wird durch das Minimum der gesamten Energie $\frac{\partial U}{\partial A_{ik}} = 0$ $(i,k = 1,2,3)$ bestimmt:

$$\frac{\partial U}{\partial A_{11}} = V\{2(N\mu)^2(-2S+3K_1)+c_{11}A_{11}+c_{12}(A_{22}+A_{33})\} = 0,$$
$$\frac{\partial U}{\partial A_{22}} = V\{2(N\mu)^2(S+3K_2)+c_{11}A_{22}+c_{12}(A_{33}+A_{11})\} = 0,$$
$$\frac{\partial U}{\partial A_{33}} = V\{2(N\mu)^2(S+3K_3)+c_{11}A_{33}+c_{12}(A_{11}+A_{22})\} = 0,$$
$$\frac{\partial U}{\partial A_{23}} = \frac{\partial U}{\partial A_{32}} = Vc_{44}(A_{23}+A_{32}) = 0,$$
$$\frac{\partial U}{\partial A_{31}} = \frac{\partial U}{\partial A_{13}} = Vc_{44}(A_{31}+A_{13}) = 0,$$
$$\frac{\partial U}{\partial A_{12}} = \frac{\partial U}{\partial A_{21}} = Vc_{44}(A_{12}+A_{21}) = 0.$$

Aus den drei ersten Gleichungen zusammen mit (12) erhalten wir die Volumendilatation

$$A_{11}+A_{22}+A_{33} = \frac{6(N\mu)^2}{c_{11}+2c_{12}}L \qquad (18)$$

und

$$\left.\begin{aligned} A_{11} &= \frac{2(N\mu)^2}{c_{11}-c_{12}}\left[2S-3K_1-c_{12}\frac{3L}{c_{11}+2c_{12}}\right], \\ A_{22} = A_{33} &= \frac{2(N\mu)^2}{c_{11}-c_{12}}\left[-S-3K_2-c_{12}\frac{3L}{c_{11}+2c_{12}}\right]. \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

A_{11} und A_{22} bestimmen hier den longitudinalen bzw. transversalen Effekt der Magnetostriktion.

Doch sind in Gleichung (19) für A_{11} und A_{22} neben der Magnetisierungsintensität $J = N\mu$, K_1, K_2 und L enthalten, die als Funktionen des Parameters p zu betrachten sind. Folglich hängt die Magnetostriktion, wie im Anfang dieses Abschnitts bemerkt wurde, nicht nur von H und J, sondern auch von dem Dimensionsverhältnis p ab.

Weil uns die elastischen Konstanten des Eisen-Einkristalls noch nicht bekannt sind, wollen wir sie vorläufig durch die des üblichen polykristallinen Eisens ersetzen. Dann können wir die Konstanten c_{11}, c_{12} und c_{44} aus dem Torsionsmodul und dem Kompressionsmodul wie folgt berechnen:

$$c_{11} = 2{,}7 \cdot 10^{12}\ \text{dyn/cm}^2,$$
$$c_{12} = 1{,}1 \cdot 10^{12}\ \text{dyn/cm}^2,$$
$$c_{44} = 0{,}8 \cdot 10^{12}\ \text{dyn/cm}^2.$$

Wenn wir etwa $J = 1700$ setzen, so bekommen wir für (19)

$$\left.\begin{aligned} A_{11} &= 3{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot (2S - 3K_1 - 0{,}674\,L), \\ A_{22} = A_{33} &= 3{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot (-S - 3K_2 - 0{,}674\,L). \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Nach Becker ist $S = 0{,}4$. Wir wollen die Abhängigkeit der Magnetostriktion von dem Dimensionsverhältnis p durch die Fig. 2 veranschaulichen.

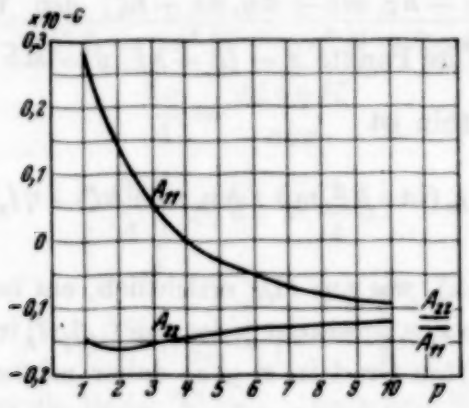


Fig. 2.
Rechts sind die asymptotischen Werte von A_{11} und A_{22} für $p = \infty$ gezeigt.

§ 4. Der mathematische Anhang. Nun wollen wir die Größenordnung des Fehlers untersuchen, der bei der Abschätzung der Seriensumme (1) durch die Integration erscheint. Um ein noch allgemeineres Resultat zu bekommen, setzen wir hier

$$f(la, mb, nc) = \frac{\mu^2}{r_{lmn}^3}\,\psi(\vartheta_{lmn}, \varphi_{lmn}), \tag{I}$$

wo φ_{lmn} einen azimutalen Winkel des Punktes (l, m, n) bedeutet, und läßt sich die Funktion

$$f(x, y, z) = \frac{\mu^2}{r^3}\,\psi(\vartheta, \varphi) \qquad \text{(II)}$$

im Raume kontinuierlich verteilen. Der Fehler für einen Gitterpunkt (l, m, n) ist

$$\varepsilon_{lmn} = f(la, mb, nc) - \frac{1}{\Delta}\int_{\Delta} f(x, y, z)\,dx\,dy\,dz, \qquad \text{(III)}$$

wobei die Integration über die den Punkt (l, m, n) enthaltende Zelle (deren Volumen Δ ist) auszuführen ist, d. h. das Gebiet in bezug auf die schiefwinkligen Koordinaten durch

$$(l-\tfrac{1}{2})\,a \leqq x \leqq (l+\tfrac{1}{2})\,a, \qquad (m-\tfrac{1}{2})\,b \leqq y \leqq (m+\tfrac{1}{2})\,b,$$
$$(n-\tfrac{1}{2})\,c \leqq z \leqq (n+\tfrac{1}{2})\,c$$

definiert wird.

Setzen wir jetzt $x - la = \xi$, $y - mb = \eta$ und $z - nc = \zeta$ in der Nähe des Punktes (l, m, n), so haben wir dem Mittelwertsatz zufolge den folgenden Ausdruck für $f(x, y, z)$:

$$f(x, y, z) = f(la, mb, nc) + \xi f_x(la + h\xi, mb + h\eta, nc + h\zeta)$$
$$+ \eta f_y(la + h\xi, mb + h\eta, nc + h\zeta) + \zeta f_z(la + h\xi, mb + h\eta, nc + h\zeta). \qquad \text{(IV)}$$

Hier bedeutet $f_x(la + h\xi, mb + h\eta, nc + h\zeta)$ den Wert der partiellen Ableitung $\dfrac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}$ im Punkte $x = la + h\xi$, $y = mb + h\eta$, $z = nc + h\zeta$ und $0 < h < 1$. Mithin ist

$$\varepsilon_{lmn} = -\frac{1}{\Delta}\int_{\Delta} dv\,|\xi f_x(la + h\xi, mb + h\eta, nc + h\zeta) + \eta f_y(\ldots) + \zeta f_z(\ldots)|\cdot$$

Und zwar ist $f(x, y, z)$, wie aus (II) ersichtlich, ein homogener Ausdruck vom (-3)ten Grad in x, y, z; also ist jedes von f_x, f_y, f_z irgend ein homogener Ausdruck vom (-4)ten Grad in x, y, z; daher nehmen sie die Form

$$\frac{\mu^2}{r^4}\chi_1(\vartheta, \varphi), \qquad \frac{\mu^2}{r^4}\chi_2(\vartheta, \varphi), \qquad \frac{\mu^2}{r^4}\chi_3(\vartheta, \varphi)$$

an.

Wenn wir hier voraussetzen[1]), daß der absolute Wert der Funktion $\chi_1(\vartheta, \varphi)$ einen endlichen Wert A_1 nicht übertreffen kann, so haben wir

$$|f_x(la + h\xi, mb + h\eta, nc + h\zeta)| < \frac{\mu^2 A_1}{r^4(la + h\xi, mb + h\eta, nc + h\zeta)},$$

[1]) Offenbar genügt die Reihe (1) diesen Bedingungen.

wobei $r(la+h\xi, mb+h\eta, nc+h\zeta)$ den Abstand von O zu dem Punkte

$$x = la+h\xi, \quad y = mb+h\eta, \quad z = nc+h\zeta$$

bedeutet. Wenn wir die Länge der längsten Zellendiagonale mit s bezeichnen, so ist der Abstand von O zu einem beliebigen Punkt in der Zelle größer als $r_{lmn} - s$. Deshalb haben wir

$$|f_x(la+h\xi, mb+h\eta, nc+h\zeta)| < \frac{\mu^2 A_1}{(r_{lmn}-s)^4},$$

und unter analogen Voraussetzungen[1]) auf dieselbe Weise

$$|f_y(la+h\xi, mb+h\eta, nc+h\zeta)| < \frac{\mu^2 A_2}{(r_{lmn}-s)^4},$$

$$|f_z(la+h\xi, mb+h\eta, nc+h\zeta)| < \frac{\mu^2 A_3}{(r_{lmn}-s)^4}.$$

Bezeichnen wir die größte der drei Größen A_1, A_2 und A_3 mit A, so ist

$$|\varepsilon_{lmn}| < \frac{A\mu^2}{(r_{lmn}-s)^4} \frac{1}{\Delta} \int_{\Delta} dv\,(|\xi| + |\eta| + |\zeta|).$$

Bezeichnen wir den Winkel zwischen den schiefwinkligen Koordinatenachsen mit $(y,z) = L$, $(z,x) = M$, $(x,y) = N$, so haben wir

$$\Delta = abc\sqrt{1 - \cos^2 L - \cos^2 M - \cos^2 N + 2\cos L \cos M \cos N},$$

$$\frac{dv}{\Delta} = \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{abc}$$

und ferner

$$\frac{1}{\Delta}\int_{\Delta} |\xi|\, dv = \frac{1}{4}\, a,$$

deshalb ist

$$|\varepsilon_{lmn}| < \frac{A\mu^2}{(r_{lmn}-s)^4} \frac{a+b+c}{4}. \tag{V}$$

Folglich konvergiert die Reihe $\sum |\varepsilon_{lmn}|$ nach dem Theorem von Cauchy in dem Summationsbereich $r_{lmn} > s$.

Also ist es uns erlaubt, die Einflüsse der von O weit entfernten Dipole auf den Dipol O durch

$$\frac{1}{\Delta}\int f(x,y,z)\, dv \tag{VI}$$

zu berechnen.

---

[1]) Offenbar genügt die Reihe (1) diesen Bedingungen.

Man kann ferner die Größenordnung von ε_{lmn} noch um Eins vermindern. Und zwar nehmen wir anstatt des Ausdruckes (IV) den Mittelwertsatz zweiten Grades in ξ, η, ζ; dann haben wir

$$\varepsilon_{lmn} = -\frac{1}{\Delta}\int_{\Delta} dv \{\xi f_x(la, mb, nc) + \cdots + \tfrac{1}{2}\xi^2 f_{xx}(la + h\xi, mb + h\eta, nc + h\zeta) + \cdots + \eta\zeta f_{yz}(la + h\xi, mb + h\eta, nc + h\zeta) + \cdots\}.$$

Weil der Gitterpunkt gerade im Mittelpunkte der Zelle liegt, so ergibt die Integration des Gliedes ersten Grades in ξ, η, ζ den Wert Null. Und ferner hat jeder der Ausdrücke für $f_{xx}, \ldots, f_{yz}, \ldots$ die Form $\frac{1}{r^5}\Phi_i(\vartheta, \varphi)$. Wenn daher die absoluten Werte aller $\Phi_i(\vartheta, \varphi)$ beschränkt sind, so hat der Fehler $|\varepsilon_{lmn}|$ die Größenordnung r^{-5}.

Wenn die Größenordnung r^{-4} des Fehlers ε_{lmn} genügt, so ist es unnötig, daß die Dipole gerade in den Mittelpunkten der Zellen liegen. Die Lage des Dipols in jeder Zelle ist ganz belanglos.

Verminderung der Ritzhärte bei Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe.

Sklerometrie und Physik disperser Systeme.

Von **P. Rehbinder** in Moskau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1931.)

Die Härteverminderung ΔH einer Kristallfläche bei Adsorption grenzflächenaktiver polarer Stoffe aus Lösungen ist experimentell nachgewiesen und untersucht. — ΔH ist mit einer Abnahme der freien Grenzflächenenergie $\Delta\sigma$ verbunden. Die ΔH-Konzentrationskurven verlaufen den entsprechenden Adsorptionsisothermen parallel. H erreicht einen Minimalwert bei Sättigung der Adsorptionsschicht mit orientierten polaren Molekülen. In einer homologen Reihe nimmt der „ΔH-Effekt" mit der Orientierungsfähigkeit der Moleküle des „Härteherabsetzers" zu (entsprechend der Traubeschen Adsorptionsregel). Der Einfluß der Polarität des umgebenden Mediums und des festen Körpers wurde ebenfalls untersucht. — Es ist auf die Bedeutung des ΔH-Effekts zur Erleichterung der Rißbildung bzw. Rißerweiterung und des mechanischen Dispergierens hingewiesen worden[1]).

1. Einleitung. Aufgabe der Arbeit. Die Eigenschaften der Oberflächenschichten fester Körper haben die Aufmerksamkeit von drei verschiedenen Seiten her auf sich gelenkt. Mineralogen und Mechaniker haben, abgesehen von der inneren Körperstruktur und von der Zusammensetzung des äußeren Mediums, die *Härte*, d. h. den Widerstand der Oberfläche gegen Ritzen, wie auch die Spaltbarkeit untersucht.

In der Folge haben sich Physiker damit beschäftigt, die freie spezifische Oberflächenenergie σ einer Kristallfläche aus den Gitterkonstanten zu berechnen[2]) und die Kristallform aus den Verhältnissen der σ_i an verschiedenen Flächen abzuleiten[3]). Dabei berücksichtigte man nicht den Einfluß des äußeren Mediums.

Gleichzeitig haben Physikochemiker (Kolloidchemiker) die Adsorption aus einem Lösungsmittel an Kristallflächen immer eingehender untersucht, dabei aber die durch die Adsorption hervorgerufenen Veränderungen mechanischer Eigenschaften der Kristallfläche außer acht gelassen. Andererseits haben die Kolloidchemiker sich mit den Problemen der mechanischen

---

[1]) Siehe meine demnächst folgende Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift.

[2]) M. Born, Atomtheorie des festen Aggregatzustandes (Dynamik des Kristallgitters). 2. Aufl. 1923.

[3]) J. W. Gibbs, Thermodynam. Studien, Leipzig 1892; P. Curie, ZS. f. Krist. **12**, 651, 1887; G. Wulff, ebenda **34**, 512, 1901.

Dispergierung und den dabei wirkenden physiko-chemischen Bedingungen beschäftigt[1]), ohne die Härte- und die Oberflächenenergieverhältnisse zu beachten.

Der Zweck vorliegender Arbeit besteht darin, diese Ansichten zu vereinigen und zu zeigen, daß die Adsorption polarer Moleküle stets eine Härteverminderung des Adsorbens zur Folge hat und im Falle kleiner,

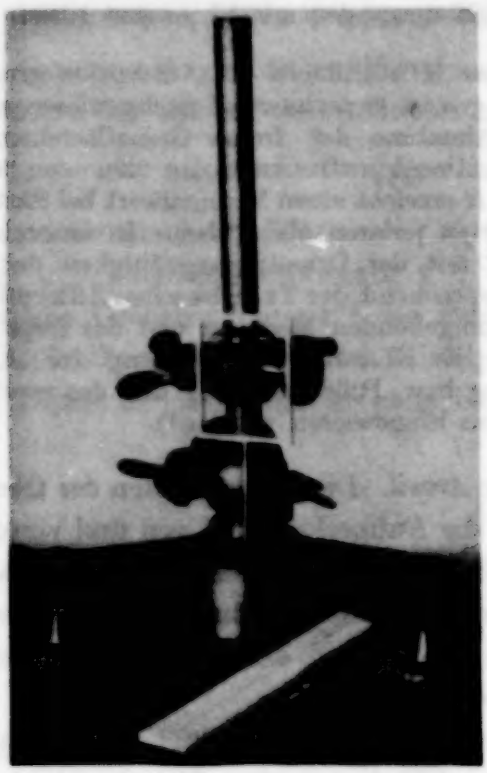


Fig. 1.

Fig. 2.

Pendelsklerometer nach Kusnezow in etwas veränderter Form (mittels Mikroschraubenvorrichtung c verstellbare Spitzen a).

vollkommen spaltbarer Kristalle die Spaltbarkeit, d. h. die Rißbildung, erleichtert.

2. Meßverfahren und Messungsergebnisse. Im Gegensatz zu den Forschern, welche den absoluten Wert der Oberflächenenergie (σ) von Kristallen direkt[2]) (z. B. nach Spaltungsmessungen) zu bestimmen suchten, interessierte ich mich jedoch nur für relative Messungen, um den Einfluß der Adsorption, d. h. den „ΔH-Effekt" verfolgen zu können.

[1]) Siehe z. B. A. Chwala, Zerkleinerungschemie, Koll.-chem. Beih. **31**, 222, 1930, Heft 6/8; L. Gurwitsch, Kolloid-ZS. **32**, 88, 1923; **33**, 321, 1923.

[2]) W. D. Kusnezow u. N. A. Bessonow, ZS. f. Phys. **44**, 226, 1927; **52**, 420, 1929; **42**, 302, 1927.

Als die für unsere Zwecke einfachste und bequemste Methode hat sich die von Prof. W. Kusnezow[1]) vorgeschlagene Methode der Dämpfung der Pendelschwingungen erwiesen. Wir haben ein nach diesem Prinzip konstruiertes und etwas von uns umgeändertes Sklerometer benutzt. Es besteht (siehe Fig. 1, 2) aus einem Pendel, das, mittels zweier Spitzen aus gehärtetem Stahl a sich auf die zu untersuchende feste Oberfläche stützend, in Schwingungsbewegung gebracht wird. Die Spitzen dringen in die Oberfläche ein und rufen bei spröden Körpern Dispergierung, d. h. Bildung eines Kristallpulvers (einer neuen Oberfläche ΔS) hervor. Die dazu benötigte Energie (im Hauptteil $\sigma \cdot \Delta S$) wurde auf Kosten der Schwingungsenergie erhalten; daher nimmt die Amplitude A im Laufe der Zeit (τ) ab. Kusnezow hat als Härtemaß die Zeitdauer, die für eine gegebene A-Abnahme erforderlich ist, gemessen; wir haben aber den ganzen Anfangsteil der A (τ)-Kurve verfolgt und dabei die Härte als den umgekehrten Wert der relativen Anfangsabnahme von A:

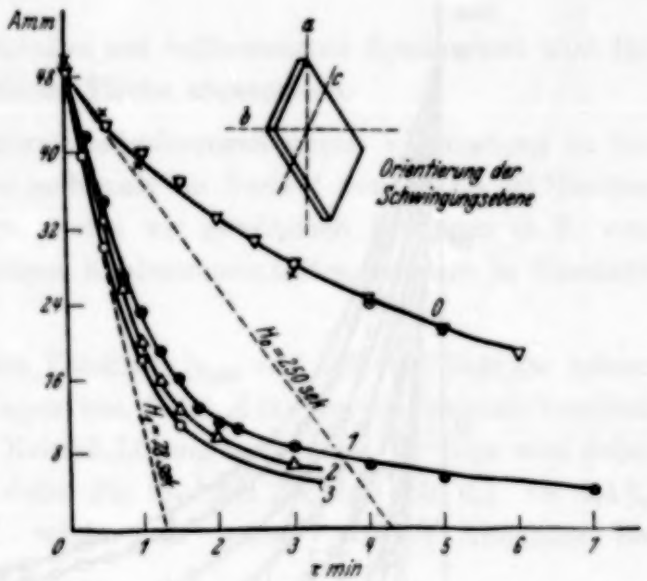


Fig. 3.
Experimentelle $A = f(\tau)$-Kurven für kristallinischen Gips an der Fläche vollkommener Spaltbarkeit.
Gips ($CaSO_4\,2H_2O$) + Ölsäurelösungen in Vaselinöl. 0: reines Vaselinöl (oder Gips – Luft) $H_0 = 250$ sec. 1, 2, 3: 1 % Lösung $H_1 = 87$ bis 78 sec $P = 1023$ g. Orientierung der Schwingungsebene nach a.

$$H = -\frac{A_0}{\left(\frac{dA}{d\tau}\right)_0} = \tau_0, \quad (1)$$

definiert, d. h. H wurde graphisch als Subtangente zur Kurve $A(\tau)$ bei $\tau \to 0$ bestimmt (siehe Fig. 3). In den einfachsten Fällen ist $\frac{dH}{d\tau} = 0$; dann wird

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{A}\frac{dA}{d\tau} &= \text{const}, \quad \ln A = \ln A_0 - \left(\frac{1}{H}\right)\cdot\tau \\ \text{oder} \qquad A &= A_0 e^{-\frac{\tau}{H}}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

[1]) W. D. Kusnezow, Journ. f. angew. Phys. (russ.) 6, Heft 1, 33, Moskau 1930.

Man kann also sagen, daß das von uns definierte H in Sekunden längs der ganzen Kurve den gleichen Wert beibehält; das war jedoch nicht immer der Fall: Die Amplitudenabnahme war oft gegen Ende viel langsamer. Als Anfangsamplitude nahmen wir meist $A_0 = 30$ bis 50 mm an; bei richtiger Versuchsanordnung wird H im Intervall von $A_0 = 25$ bis 50 mm von A_0 unabhängig.

Die so berechneten H-Werte können wir in Abhängigkeit von der Konzentration c des Herabsetzers darstellen [siehe Härteverminderungsisothermen in Fig. 6 bis 9, Tabellen 3 bis 8, nach Messungen des Ver-

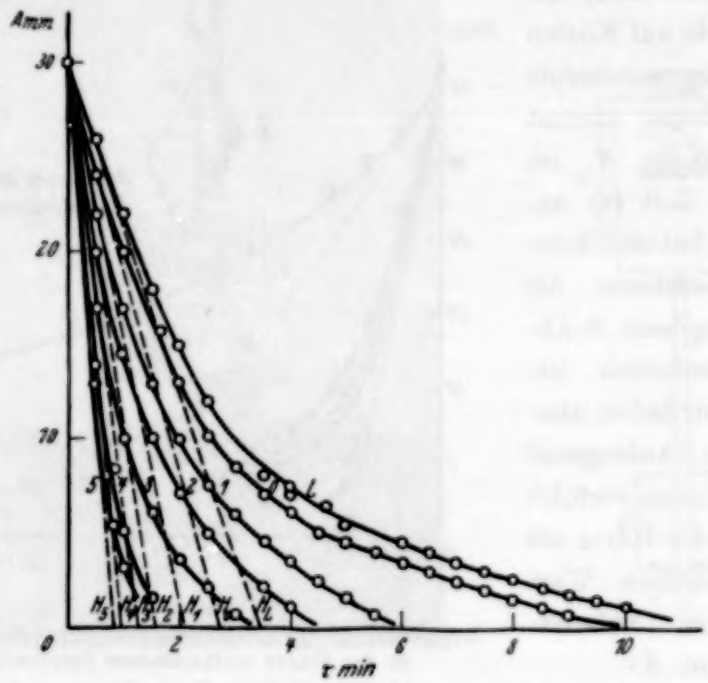


Fig. 4.
Experimentelle Kurven der Amplitudenabnahme bei verschiedenen Konzentrationen des grenzflächenaktiven Härteherabsetzers (*Graphit* + wässerige Heptylsäurelösungen (zu Tabelle 3). $P = 374$ g. $N = 68$.

fassers und von Frau Dr. N. Kalinowskaja, die in unserem Laboratorium ein reiches Material in dieser Richtung gesammelt hat[1])].

Die Belastung P blieb bei allen Messungen jeder Versuchsserie selbstverständlich konstant (meist $P \sim 1000$ g). Beim Übergang zu härteren Kristallen aber mußte man P steigern (von $P = 374$ g bei Graphit bis $P = 5000$ g bei Glas), um den ΔH-Effekt beobachten zu können. Die Schwingungsdauer war bei uns bei verschiedenen Belastungen nahezu

[1]) Dies Material soll ausführlicher in einer folgenden Arbeit von Frau N. Kalinowskaja erörtert werden.

dieselbe: die Schwingungszahl änderte sich von $N = 68$ bis $N = 70$ in der Minute.

Kristalle (Gips, Calcit) zeigen eine normale Anisotropie (siehe Tabelle 3), d. h. H (und ΔH) hängen von der Richtung der Schwingungsebene ab.

Nach Versuchen an der trockenen Kristalloberfläche wird diese mit dem reinen Lösungsmittel gewaschen und H an der Grenze Kristall/Flüssigkeit gemessen; hierauf wird nach Trocknen mit Filtrierpapier die Oberfläche der Reihe nach mit Lösungen grenzflächenaktiven Stoffes zunehmender Konzentration benetzt, indem man jedesmal drei bis vier Härtemessungen ausführt.

Bei Messungen an Kristallen mit vollkommener Spaltbarkeit wird für jede Messungsreihe eine frische Fläche abgespalten.

Um dabei die Konzentrationsänderungen wegen Verdunstung zu beseitigen, wurde die Fläche mehrmals im Verlauf von 10 bis 20 Minuten mit der Lösung bestrichen, wobei wir gewöhnlich Lösungen (z. B. von Oleinsäure) nicht in flüchtigen Kohlenwasserstoffen, sondern in Vaselinöl anwandten.

Die große Viskosität des Vaselinöls ($\eta_{20^\circ} = 1{,}129$ abs.) übte gar keinen Einfluß auf unsere Messungen aus. Die $A(\tau)$-Kurven Kristall/Vaselinöl fielen mit denjenigen von Kristall/Lösung zusammen; für Gips wird dabei $H = 250$ Sekunden (H_a, siehe Fig. 3). Bei Zugabe von 0,1 bis 0,4% Oleinsäure zu Vaselinöl zeigte sich jedoch eine H-Abnahme bis 75 Sekunden, d. h. von $\frac{\Delta H}{H_0} \cdot 100 = 70\%$.

Bei Aufbringen einer Lösung eines stark grenzflächenaktiven Stoffes anstatt des reinen Lösungsmittels auf die Oberfläche eines spröden Körpers (Calcit, Glas) nach Einstellung des Pendels nimmt die Härte ab, und nach 15 bis 30 Sekunden hören wir bei den Pendelschwingungen ein charakteristisches Knarren. Dabei entsteht an der Dämpfungskurve $A = f(\tau)$ ein scharfer Knick, und die Kurve, die anfangs mit der des reinen Lösungsmittels fast ganz zusammenfiel, strebt jetzt der normalen, niedriger abfallenden Kurve der Lösung zu (Fig. 5). Diese Erscheinungen zeigen sich sehr anschaulich an Glas/Vaselinöl + Oleinsäure (oder + Kolophonium, d. h. Harzsäure).

Bei Benetzung der Kristalloberfläche mit der Lösung eines Härteherabsetzers tritt die maximale statische H-Verminderung

$$\Delta H(c) = H_0 - H(c)$$

erst nach einiger Zeit ein, was offenbar durch die Kinetik der Bildung der Adsorptionsschicht zu erklären ist.

Anstatt der Spitzen mit ziemlich unbestimmten Krümmungsradien haben wir bei wenig härteren Körpern zwei kleine SKF-Stahlkügelchen (von $r = 0{,}5$ mm) angewandt.

Die Gültigkeit des Kusnezowschen Verfahrens der Härtemessung haben wir an einer Reihe reiner Metalle wie auch an Kristallen nachgeprüft. Unsere Resultate (siehe Tabelle 1) zeigen einen vollkommenen Parallelismus mit Auerbachs Daten für die „absolute Härte" und mit den in den Handbüchern und Tabellen für Mineralien angeführten Werten.

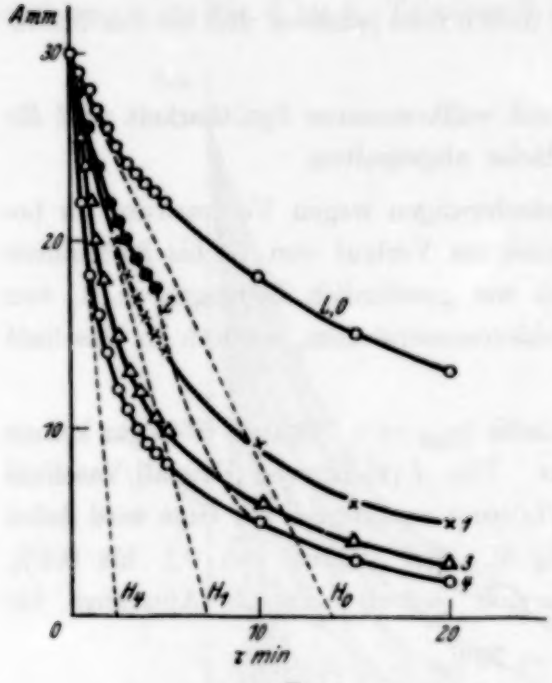


Fig. 5.
Experimentelle $A = f(\tau)$-Kurven für *Calcit* (Spaltungsfläche des Grundrhomboeders) + Lösungen von Kolophonium in Toluol. L, 0: Calcit—Luft oder reines Toluol ($H_0 = 850$). 1: 1 % Lösung ($H_1 = 420$), 3: 3 % Lösung, 4: 5 % Lösung ($H_4 = 144$). 2: charakteristischer Knick (bei $c = 5$ %). — Eindringen grenzflächenaktiver Moleküle in Oberflächenrisse des Kristalls. $P = 1124$ g.

Die Reihenfolge wie auch die relativen H-Werte sind von der Belastung ziemlich unabhängig.

Das tatsächliche Vorhandensein von Adsorptionsschichten beim ΔH-Effekt ist von uns durch direkte Adsorptionsmessungen an Kristallpulvern nachgewiesen worden (siehe Fig. 6 und 8, Tabelle 8).

Wir haben auch die Härte im Sinne Rosiwals gemessen, indem wir die Arbeit A ermitteln, die erforderlich ist, um den Körper durch Abschleifen an einer grob mattierten rotierenden Glasscheibe, bei Benetzung durch untersuchte Lösungen, in Pulver zu verwandeln. Dabei vermindern die Adsorptionsschichten die Dispergationsarbeit $A_1 = \dfrac{A}{\Delta m}$, oder besser (pro Flächeneinheit) $A_s = \dfrac{A}{\Delta m \cdot S_1}$; hier ist Δm der Gewichtsverlust, S_1 die z. B. aus sedimentometrischen Messungen bestimmte spezifische Pulveroberfläche.

Tabelle 1.

Härte von Kristallen und Metallen[1]) *nach der Kusnezowschen Methode mit etwas verändertem Pendelsklerometer und neuem Berechnungsverfahren.* $P = 1000$ g, *wo nichts anderes angegeben ist.*

	H sec	
Graphit (Ceylon) Monokristalle		
a) normal zur Spaltungsebene	550—510	$P = 374$ g
b) parallel „ „	150	$P = 374$ g
Graphit (Kureika-Erz, geschliffen)	220	$P = 374$ g
Gips (für die Fläche vollkommener Spaltbarkeit (010) (P), siehe Fig. 1.		
∥ der Diagonalen (H_a)	250	
⊥ der Diagonalen (H_b)	430	
∥ den Kanten (H_c)	285	
Witerit ($BaCO_3$) | Spaltungsstücke	612	
Baryt ($BaSO_4$) | ∥ den Kanten	680—750	
Calcit ($CaCO_3$) Spaltungsrhomboeder, ⊥ den Kanten	960	
Fluorit (CaF_2) (Mittelwert)	1270	
Granat	1690	
Glas	980—1040;	$P = 4500$ g
Quarz (P) ∥ den Kanten	1800	
Blei	52,5	bei Metallen $P = 500$ g
Wismut	67,5	bei Metallen $P = 500$ g
Cadmium	112,5	bei Metallen $P = 500$ g
Aluminium	150	bei Metallen $P = 500$ g
Silber	245	bei Metallen $P = 500$ g
Kupfer	255	bei Metallen $P = 500$ g
Antimon	306	bei Metallen $P = 500$ g
Platin	310	bei Metallen $P = 500$ g
Arsen	451	bei Metallen $P = 500$ g

Tabelle 2.

Beispiele des Einflusses der Belastung[2]).

1. CaF_2 (Fluorit).

P	500 [3])	1000	1500	2000	2500 g
H	186	1266	1086	564	366 sec

2. Granat.

P	500 [3])	1000	1500	2000	2500 g
H	196	1632	1630	1368	876 sec

[1]) Die Messungen an Metallen sind in unserem Laboratorium von Dr. D. Fedenew und Dr. W. Tschikin ausgeführt.

[2]) Siehe auch W. D. Kusnezow, l. c.

[3]) Die Dämpfung ist (bei $P = 500$ g) hauptsächlich durch Luft bedingt. Das Messungsgebiet ist unterstrichen.

Tabelle 3.

Härteverminderung der Gipskristalle[1]) *an der Spaltungsebene* (010) (*P*) *durch Lösungen von Oleinsäure in reinem unpolaren Vaselinöl* ($\eta_{20^0} = 1{,}129$ abs., *Oberflächenspannung* $\sigma_{20^0} = 32{,}0$ erg/cm²) *und die H-Anisotropie.* $P = 1123$ g; *zwei Stahlkügelchen SKF,* $r = 0{,}5$ mm *als „Spitzen". Orientierung der Schwingungsebene siehe Fig. 3.*

		Krist./Luft	Krist./Vaselinöl $c = 0$	$c = 0{,}40\,\%$	$c = 1{,}00\,\%$	$c = 10{,}0\,\%$
Gips Nr. 1	H_a	234, 258, 270, 230	228, 250, 282	98, 120	75, 73, 72	—
	H_b	432, 414	430, 440	—	96, 100, 108	70, 65
Gips Nr. 2	H_a	210, 201, 228	223, 240, 200	115, 117	99, 87, 90	72, 63
	H_c	282, 285	—	—	—	—
Gips Nr. 3	H_a	264, 282, 270, 290	—	—	—	—
Gips Nr. 4 (anderer Herkunft)	H_a	126, 120, 130, 133	121, 132, 125	55, 54, 56	—	—
	H_b	308, 312, 309, 318	—	—	—	—
	H_c	150, 140	—	—	—	—

Tabelle 4.

Verminderung der Ritzhärte von Calcit-Monokristallen an der Spaltungsfläche des Grundrhomboeders R $(10\bar{1}1)$, *Richtung der Schwingungsebene* $\perp$ *den Kanten;* $P = 1124$, $N = 70$, *Spitzen-Nadeln aus gehärtetem Stahl.* $t = 20^0$.

I. Oleinsäure in Vaselinöl.

c	0	0,1	0,3	0,5	0,8—0,9	1,0—3,0	5,0 %
(rein. Vaselinöl) H	900—880	780	624	480	408	320 300	300 sec

Dasselbe, Spitzen aus ultrahartem Stahl, $P = 1000$, $N = 64$.

c	0	0,1—0,2	0,3—0,5	1,0 %
H	970	720	516	312 sec

II. Kolophonium in Vaselinöl.

c	0	0,1—0,2	0,3—0,4—0,6	0,7—0,8	1.0—5,0	10,0	30 %
H	890	702	600	486	378	270	204 sec

III. n-Buttersäure in Vaselinöl.

c	0	0,05	0,50	1,0	10,0 %	(Umkehr der
H	880	480	324	216	210 sec	Traubeschen Regel)

IV. n-Propylalkohol in Vaselinöl.

c	0	0,50	1,0 %
H	930	596	210 sec

V. Oleinsäure in Toluol.

c	0	0,1	0,2—0,4	0,5	0,6—0,8	0,9—1	5	10 %
(rein. Toluol) H	876	642	576	480	372	204	200	198 sec

[1]) Schöne Gips- und Calcit- (Doppelspat-) Kristalle hat Verfasser in großer Menge aus Sudak (Krim) mitgebracht.

Tabelle 5.

Dasselbe für $BaCO_3$-Kristalle (Spaltungsstücke). Schwingungsebene || den Kanten. n-Buttersäure in Vaselinöl.

c	0	0,13	0,25—0,50	1,0	6,0	10 %
H	560	444	372	264	170	156 sec

Tabelle 6.

Dasselbe für Glas (planparallele Platte) $P = 4500$ g.

Glas/Luft	H_L = 980—1040 sec
Glas/Vaselinöl	H_0 = 860—960 sec
Glas/Vaselinöl + 1,0 % n-Heptylsäure .	H = 540—528—600—522—480 sec
Glas/Vaselinöl + 5,0 % n-Buttersäure .	H = 330—280—270 sec
Glas/Vaselinöl + 5,0 % Oleinsäure . . .	H = 384—390—370—402 sec

Tabelle 7.

Härteverminderung des Graphits (Graphiterze, geschliffen) durch wässerige Lösungen von Fettsäuren. Anwendbarkeit der Traubeschen Adsorptionsregel auf den ΔH-Eeffekt. $P = 374$ g, $N = 68$, $t = 20°$ C. Graphit/Luft H_L[1]) = 210—220 sec, Graphit/Wasser $H_0 = 162$.

1. Essigsäure CH_3—COOH.

c	0	1,0 (6,1 %)	2,0 (12,3 %)	8,0 (49 %)	16,0 Mol/Liter 100 % Essigsäure
H	160	114	110	72	70 sec
ΔH	0	46	50	88	90 sec

2. Propionsäure CH_3—CH_2—COOH.

c	0	0,35	0,84	1,68	3,36 (25 %)	6,72 (50 %)	13,44 Mol/Liter 100 % Propionsäure
H	160	142	116	104	85	73	72 sec
ΔH	0	18	44	56	75	82	88 sec

3. n-Buttersäure CH_3—$(CH_2)_2$—COOH.

c	0	0,35	0,70	1,40	5,50—11,04 Mol/Liter
H	160	112	110	85	68 sec
ΔH	0	48	50	75	92 sec

4. n-Valeriansäure CH_3—$(CH_2)_3$—COOH.

c	0	0,0065	0,013	0,026	0,053	0,105	0,210 Mol/Liter
H	174	126	96	—	72	52	52 sec
ΔH	0	48	78	—	102	122	122 sec

5. n-Heptylsäure CH_3—$(CH_2)_5$—COOH
($A = f(\tau)$-Kurven siehe Fig. 4).

c	0	0,000 63	0,0013	0,0025	0,0050	0,010	0,0201 Mol/Liter
H_0 . . . . . (H_L = 210)	162	H_1=120	H_2=90	H_3=75	—	H_4=54	H_5 = 50 sec
ΔH	0	42	72	87	—	108	112 sec

[1]) Überall Mittelwert aus Einzelwerten; z. B. sind bei Graphiterz die Einzelwerte: 222, 210, 216, 236, 225, 222, 228, 200, 205. $H = 220$.

Tabelle 8.

Härteverminderung des Graphits durch wässerige Lösungen einiger Schutzkolloide und Stabilisatoren von dispersen Systemen.

I. Alizarinrot (Na-Alizarinsulfonat).

c	0 (reines Wasser)	0,006—0,010	0,025	0,05	0,10	0,20 %
H_0	190	144	114	100	84	55 sec

Adsorption des Alizarinrots an Graphitpulver.

c (Gleichgewichtskonzentration)	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$	$83{,}3 \cdot 10^{-3}$	$338 \cdot 10^{-3}$ %
$A = \Delta C$, Adsorption pro 1 g Pulver aus 100 cm³ Lösung	$43{,}6 \cdot 10^{-3}$	$166 \cdot 10^{-3}$	$167 \cdot 10^{-3}$ %

Bei NaOH-Zugabe nimmt der ΔH-Effekt ab.

II. Tannin.

c	0 (reines Wasser)	0,05	0,10	0,25—0,50	1,0 %
Graphiterz, H	220	192	168	120	84 sec
Ceylon-mono-kristalle, H, $\perp$ der Spaltungsrichtung	462	366	291	180	132 sec

3. Einfluß der Polarität des Lösungsmittels und des grenzflächenaktiven Härteherabsetzers. Da die Härteverminderung an einer Kristallfläche vollkommen parallel mit der Bildung der Adsorptionsschicht polarer Moleküle an dieser Fläche verläuft, so kann man voraussehen, daß für einen gegebenen grenzflächenaktiven „Härteherabsetzer" der Effekt $-\frac{dH}{dc}$ oder $\Delta H = H_0 - H(c)$ (bei gleichen c, Δc), wie auch die Adsorption selbst um so bedeutender wird, je größer der *Polaritätsunterschied* an der Trennungsfläche Kristall—Medium ist[1]).

Wenn wir demnach einen Kristall wählen, der in bezug auf das Flüssigkeitspaar Wasser—Kohlenwasserstoff (Vaselinöl) hydrophil (Calcit, Gips u. a.), d. h. mit Wasser besser benetzbar ist als durch die zweite Phase [$B = \cos\Theta > 0$, wo $\Theta < 90^0$ der durch die feste Grenzfläche und die Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten gebildete Randwinkel, der stets ins Wasser gerichtet ist[2])], so wird der Polaritätsunterschied, d. h. auch die

[1]) Siehe P. Rehbinder, ZS. f. phys. Chem. **129**, 163, 1927; (A) **142**, 151, 1929.

[2]) P. Rehbinder, L. Lagutkina u. E. Wenström, ZS. f. phys. Chem. (A) **146**, 63, 1930. Siehe auch Journ. f. phys. Chem. (russ.) **1**, 553, Moskau 1930, Heft 4/5.

Adsorption eines grenzflächenaktiven Stoffes und die sie begleitende Härteverminderung an der Trennungsfläche Kristall—Vaselinöl viel größer als bei Kristall—Wasser. Um die Härte eines hydrophilen Kristalls mit Hilfe eines gegebenen polaren „Herabsetzers" möglichst stark zu vermindern, muß man letzteren gewöhnlich in Form einer Lösung in eine möglichst unpolare Flüssigkeit an die Kristallfläche bringen.

Das Umgekehrte gilt für hydrophobe Kristalle (Graphit, einige Sulphiderze, Metalle) ($B = \cos\Theta < 0$, $\Theta > 90^0$); sie adsorbieren polare Stoffe aus wässerigen Lösungen in viel stärkerem Maße als aus Lösungen in wenig polaren Flüssigkeiten, und man muß in diesem Falle den Härteherabsetzer in einer wässerigen Lösung an die feste Oberfläche bringen.

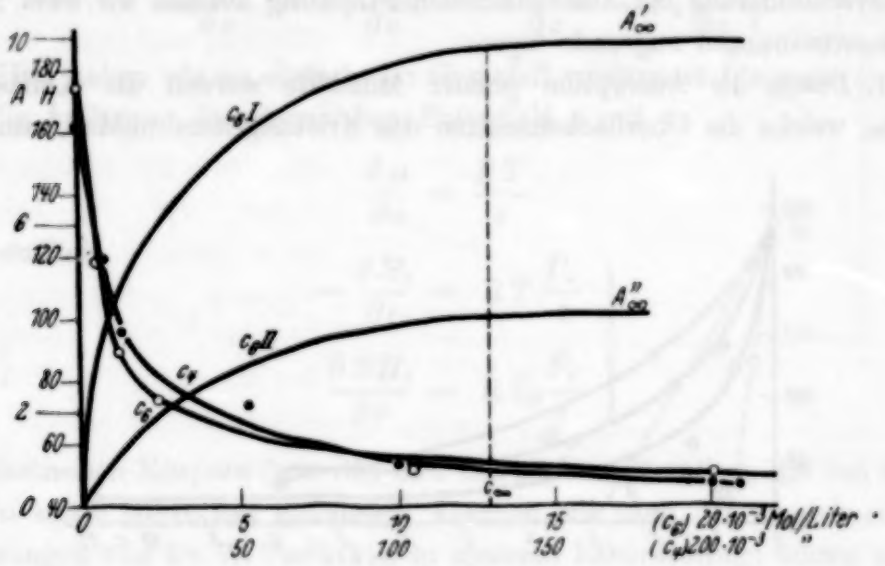


Fig. 6.

Härteverminderungsisothermen für n-Valerian (C_4) bzw. n-Heptylsäure auf Graphit in wässerigen Lösungen. Beide $H(c)$-Kurven fallen zusammen, obgleich der Maßstab der Abszissenachse für (C_6) 10 mal größer ist.

I, II: Zwei Adsorptionsisothermen für Heptylsäure aus wässerigen Lösungen an Pulvern desselben Graphits von verschiedener Dispersität, die Adsorption $A \times 10^{-5}$ Mol/g.

C_∞ Konzentration der praktischen Sättigung der Adsorptionsschicht.

Als Beispiel führen wir nur an, daß Oleinsäure, die an Gips, Calcit usw., als Lösung in Vaselinöl, eine sehr starke fünf- bis zehnfache Härteverminderung hervorruft, an Graphit aber H fast unverändert läßt, während die Fettsäuren Heptyl- und Valeriansäure in wässerigen Lösungen starke Wirkungen gerade auf Graphit ausüben.

Dazu muß man noch bemerken, daß viele grenzflächenaktive Härteherabsetzer, die in wässerigen Lösungen wirken, aktive Stabilisatoren bzw. Schutzkolloide für entsprechende Suspensionen sind, was für die mechanische Dispergierung sehr wichtig ist.

Die sklerometrischen Messungen nach der Kusnezowschen Pendelmethode an Kristallflächen, die mit Adsorptionsschichten bedeckt sind, kann man als eine neue einfache Methode für die Bewertung der Adsorption aus Lösungen an festen glatten Oberflächen ansehen.

Beim Übergang zu höheren Homologen wächst die Adsorbierbarkeit *aus wässerigen Lösungen*, und daher auch die H-Verminderung nach der Traubeschen Regel, wie wir das deutlich in Fig. 6 sehen (für Graphit). n-Heptylsäure ($C_6H_{13}COOH$) hat einen etwa zehnfach größeren Wert von $(\partial \Delta H/\partial c)$ als n-Valeriansäure (C_4H_9COOH); theoretisch müßte das Verhältnis 3^2 bis $3{,}5^2$ sein.

4. Theoretische Betrachtungen über den ΔH-Effekt. Der Theorie der Härteverminderung bei Adsorptionsschichtbildung können wir zwei Molekularerscheinungen zugrunde legen:

1. Durch die Adsorption polarer Moleküle werden die Kohäsionskräfte, welche die Oberflächenzentren des Kristallgitters binden, um den

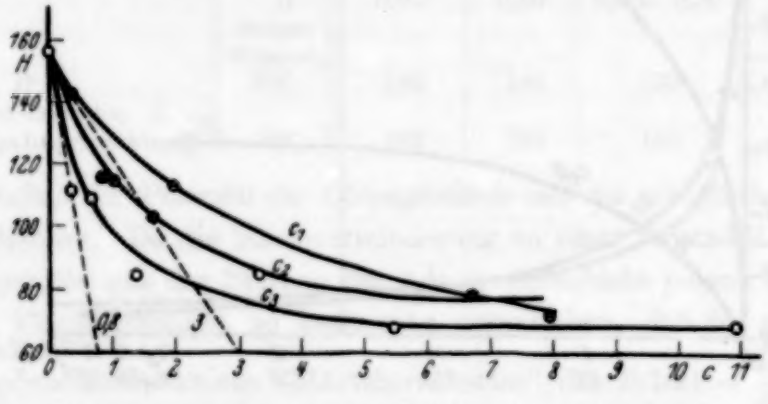


Fig. 7. Härteverminderungsisothermen für Essig-, Propion- und n-Buttersäure in wässerigen Lösungen an Graphit. C-Konzentration in Mol/Liter.

zur Adsorption nötigen Betrag vermindert; hierin besteht gerade der Mechanismus der Grenzflächenspannungsabnahme bei Adsorption.

2. Die in spröden Körpern nach A. Smekal[1]) stets vorhandenen mikroskopischen und ultramikroskopischen Risse[2]) werden nach Eindringen polarer Moleküle und Bildung von Adsorptionsschichten leichter erweitert; die entsprechende Arbeit (bei vollkommener „umkehrbarer" Spaltbarkeit):

$$2\sigma_i \Delta S = \Delta U_{12}, \tag{3}$$

nimmt bei Adsorption stets ab.

---

[1]) A. Smekal in Auerbach-Horts Handb. d. phys.-techn. Mechanik Bd. 4, 2. Hälfte, 1931.

[2]) Siehe z. B. W. v. Behren u. I. Traube, ZS. f. phys. Chem. (A) **146**, 1, 1930.

Dieser Effekt ist thermodynamisch notwendig, da nach der bekannten Gleichung von J. W. Gibbs[1]) die Adsorption Γ_i an einer gegebenen Grenzfläche stets mit einer Abnahme $-\Delta\sigma_i$ der entsprechenden Grenzflächenenergie σ_i verbunden ist.

Man kann aber die sklerometrische Härte als die zum Ritzen der Oberfläche des festen Körpers nötige Arbeit bestimmen; das so definierte H ist, wie mehrmals erkannt war, durch die freie Grenzflächenenergie des festen Körpers im Hauptteil bestimmt:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\partial\sigma_i}{\partial c} &= \Gamma_i\frac{\partial\mu}{\partial c}, & -\frac{\partial H_i}{\partial c} &= \Gamma_i\frac{\partial\mu}{\partial c} \\ \text{oder}\qquad \frac{\partial\Delta\sigma_i}{\partial c} &= \Gamma_i\frac{\partial\mu}{\partial c}, & \frac{\partial\Delta H_i}{\partial c} &= \Gamma_i\frac{\partial\mu}{\partial c}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Hier haben wir im einfachsten Grenzfall verdünnter Lösungen ($c \to 0$) für die Änderung des chemischen Potentials μ mit c:

$$\frac{\partial\mu}{\partial c} = \frac{RT}{c}$$

und endlich

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\partial H_i}{\partial c} &= RT\frac{\Gamma_i}{c} \\ \text{oder}\qquad \frac{\partial\Delta H_i}{\partial c} &= RT\frac{\Gamma_i}{c}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

In plastischen Körpern (wie Blei und den meisten Metallen), die von vornherein keine Mikrorisse aufwiesen, konnten wir nach der Pendelmethode (Messungen von Dr. W. Tschikin in unserem Laboratorium) keinen merklichen Einfluß grenzflächenaktiver Stoffe auf die Härte verfolgen[2]). Bei mechanischem Dispergieren dieser Körper aber, z. B. beim Abfeilen oder Absägen, tritt offenbar dieser Effekt (d. h. die Härteverminderung durch Adsorption) häufig ein, was die darauf bezügliche Arbeit kleiner macht, die Dispersität des erhaltenen Pulvers aber vergrößert[3]).

Bei Anwachsen der relativen Anzahl der Oberflächenmoleküle (-ionen) eines Körpers nimmt die Wirkung des ΔH-Effekts auf die *Festigkeit* als

---

[1]) l. c.

[2]) An Eisen rief dennoch Na-Oleat in wässeriger Lösung eine beträchtliche H-Verminderung hervor. Mit Zunahme des Kohlenstoffgehalts scheint diese Wirkung stark abzufallen.

[3]) Vgl. L. Gurwitsch, Kolloid-ZS. **33**, 321, 1923, der gezeigt hat, daß Metallkügelchen (Bleischrot), die man mit verschiedenen Flüssigkeiten durchschüttelt, in verschiedenem Maße dispergiert werden (je nach der Polarität der Flüssigkeit).

„Volumeneigenschaft" des Körpers zu; daher muß die Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe die Festigkeit dünner Drähte merklich vermindern; dieser Effekt wird gegenwärtig in unserem Laboratorium von Dr. N. Krassowsky untersucht.

Hier ist es auch interessant zu bemerken, daß wir bei unseren Messungen im völligen Einklang mit der thermodynamischen Gleichung (4), (5) bei kleinen c nur *Verminderungen* und keine bedeutende *Erhöhung* der Härte beobachten konnten.

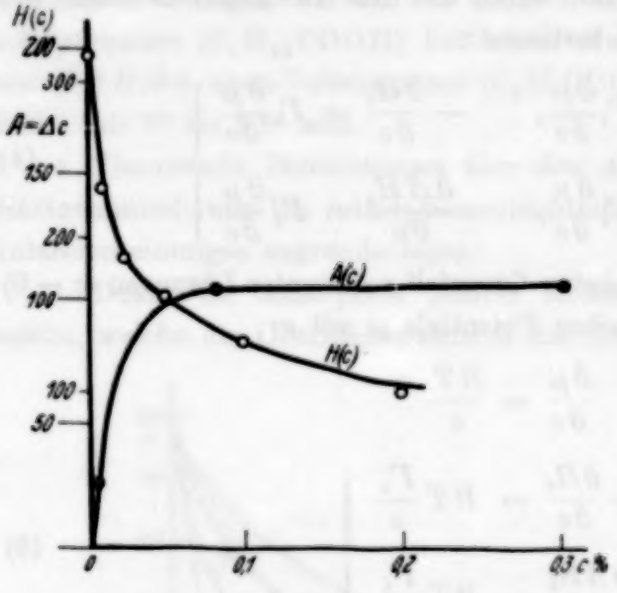


Fig. 8.
H (*c*)-Kurve und Adsorptionsisotherme für Alizarinrot (Alizarinsulfosaures Natrium) in wässerigen Lösungen an Graphit. Siehe Tabelle 8.

Die technischen Anwendungen des beschriebenen Effektes sind sehr mannigfaltig; hier werden wir sie aber nicht ausführlicher besprechen. Bei verschiedenen Arten der Dispergierung eines festen Körpers (Zermahlung in Kugelmühlen, Bohren von Gesteinen, Schleifen und Polieren, Schneiden bei Metall- bzw. Glasbearbeitung) können wir Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe in einem passenden Lösungsmittel anwenden, um die Dispergierungsarbeit möglichst zu vermindern oder bei gleicher Arbeitsleistung einen höheren Dispersitätsgrad zu erzielen.

Es sind mehrere rein empirische Rezepte in der Technik bekannt, die unserer Meinung nach auf dem Effekt der Härteverminderung durch Adsorptionsschichten beruhen; so wendet man z. B. bei Glasbohren oder -schleifen polare Stoffe (Kampher, Kolophonium) in Petroleumlösungen an (Glas ist hydrophil). Bei Metallbearbeitung (Eisen) empfiehlt man wässerige Seifenlösungen; eine allgemeine theoretische Begründung dieser Rezepte hat aber bis heute gefehlt[1]). Jetzt können wir mit Hilfe der be-

[1]) Die gewöhnliche „Erklärung" der Anwendung von Seifenlösungen durch verbesserte Benetzbarkeit beschmierter Metalloberflächen und folglich durch verbesserte Abkühlung ist offenbar keineswegs richtig, da nach unseren Messungen (Dr. D. Fedenew) die *sklerometrische* Härte des mit Wasser benetzten reinen Eisens durch kleine Na-Oleat-Zugaben stark vermindert wird.

schriebenen sklerometrischen Messungen passende, wissenschaftlich begründete Verfahren ausarbeiten und die optimale Konzentration des Härteherabsetzers als das der Sättigung der Adsorptionsschicht entsprechende c nach der $H(c)$-Isotherme bestimmen.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Wir beabsichtigen den Zusammenhang des ΔH-Effekts mit verwandten Effekten, in erster Linie mit dem Hardy-

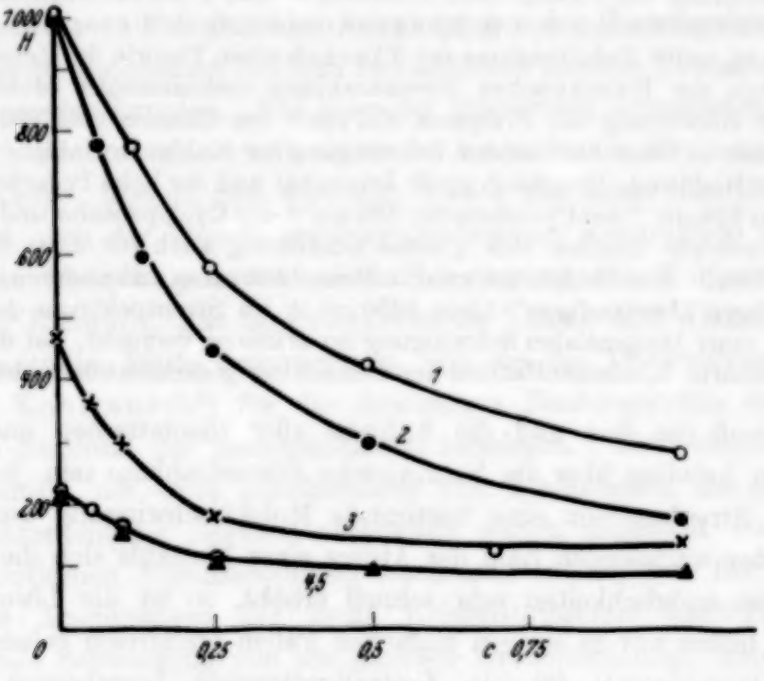


Fig. 9.

$H(c)$-Kurven: 1 und 2: für Granat (Fe-Al-Granat); 1: in wässerigen Lösungen des oxydierten Paraffins (Gemisch höherer Naphthensäuren); die Konzentration der gesättigten Lösung wird gleich 1 angenommen. Diese Lösung hat die Oberflächenspannung $\sigma = 69{,}6$ (für Wasser ist $\sigma_0 = 72{,}8$). 2: Lösung desselben oxydierten Paraffins in Petroleum (Destill.-Fraktion bis 200°) in Prozent. 3: Tannin in Wasser an Ceylon-Graphit. 4 und 5: Tannin bzw. Gallussäure an Kureïka-Graphiterz (für 3, 4 und 5 — c in Prozent).

effekt des Einflusses orientierter Molekülschichten auf die äußere statische Reibung, zu untersuchen.

Meinen Kollegen, Prof. Dr.-Ing. S. Wosnessensky und Dr.-Ing. N. Fuchs danke ich bestens für ihre wertvollen Hinweise und Ratschläge.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik (3. Miusskaja Str. 3) und Laboratorium für Molekular- und Kolloidphysik des Industr.-Pädagogischen Liebknecht-Instituts, Winter 1927 — Frühling 1931.

Bemerkung zur Intensität und Polarisation der Streulinien ringförmiger Kohlenwasserstoffe.

Von **J. Weiler** in Freiburg i. Br.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1931.)

Die Verwendung der vorliegenden Intensitäts- und Polarisationsmessungen an Benzol und Cyclohexan von S. Bhagavantam, S. C. Sircar und P. Daure gestatten es, unter Zuhilfenahme der Placzekschen Theorie der Intensität und Polarisation der Ramanschen Streustrahlung mehratomiger Moleküle, eine eindeutige Zuordnung der Frequenz 992 cm^{-1} des Benzols und 803 cm^{-1} des Cyclohexans zu einer bestimmten Schwingung der Kohlenstoffatome, und zwar in radialer Richtung. Die gleich große Intensität und der hohe Polarisationsgrad der Linien 826 cm^{-1} des Cyclohexens, 886 cm^{-1} des Cyclopentans und 905 cm^{-1} des Cyclopentens machen eine gleiche Zuordnung auch für diese Streulinien wahrscheinlich. Das Fehlen, der zwar in Benzolderivaten und anderen zyklischen Verbindungen „beständigen" Linie 1030 cm^{-1}, im Streuspektrum des Benzols, wird mit einer tangentialen Schwingung zu erklären versucht, bei der je zwei benachbarte Kohlenstoffatome im Benzolring gegeneinander schwingen.

Es muß das Ziel und die Aufgabe aller theoretischen und experimentellen Arbeiten über die Ramansche Streustrahlung sein, jeder beobachteten Streufrequenz eine bestimmte Molekülschwingung zuzuordnen. Da mit der wachsenden Zahl der Atome eines Moleküls sich die Zahl der Schwingungsmöglichkeiten sehr schnell erhöht, so ist die Lösung dieser Aufgabe bisher nur in einigen einfachen Fällen erfolgreich gelungen. Die von M. Dennison[1]) für ein Zentralkraftsystem berechneten Normalschwingungen beziehen sich auf ein stab- oder winkelförmiges dreiatomiges Molekül (XY_2), auf ein pyramidenförmiges vieratomiges (XY_3), sowie auf ein fünfatomiges tetraederförmiges Molekülmodell (XY_4). Die Anwendung der von M. Dennison erhaltenen Formeln für die Streufrequenzen dieser Molekültypen ergab eine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Werten, und die aus den Formeln gewonnenen Molekülkonstanten widersprachen nicht den chemischen Erfahrungen[2]).

Auch bei Zugrundelegung eines Valenzkraftsystems, wie es von D. K. Andrews[3]) und seinen Mitarbeitern zur Erklärung der Streufrequenzen angenommen und neuerdings von R. Mecke[4]) zur Analyse

[1]) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925; Phil. Mag. (7) **1**, 195, 1926.

[2]) Zusammenfassung bei K. W. F. Kohlrausch, Struktur der Materie. Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin 1931. (Siehe auch bei K. W. F. Kohlrausch, Phys. ZS. **32**, 385, 1931.

[3]) D. K. Andrews, Phys. Rev. **36**, 531, 1930.

[4]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930.

des Acetylen- und Ätylenspektrums angewendet worden ist, kann man nur bei einfachen Molekülen zu brauchbaren Resultaten gelangen.

Unter den komplexeren Molekülen stellen die ringförmigen Verbindungen wegen ihrer Symmetrie einen weiteren einfachen Molekültyp dar. Eine Deutung der verhältnismäßig geringen Anzahl der Streufrequenzen des Benzols wurde bisher von zwei Seiten versucht. Die von R. C. Yates[1]) unter Zugrundelegung eines Valenzkraftsystems durchgeführte Rechnung für die radialen und tangentialen Schwingungen des Benzolmoleküls ergab Werte, die im allgemeinen mit dem beobachteten nicht in Übereinstimmung gebracht werden konnten. Nur einer der theoretisch berechneten, nämlich 1145 cm^{-1}, stimmt nahezu mit einem der beobachteten Frequenzen, nämlich 1176 cm^{-1}, überein und wird von Yates mit dieser identifiziert. Er entspricht nach der Theorie einer symmetrischen Kontraktion und Dilatation des Benzolringes, also einer Schwingung der Kohlenstoffatome in radialer Richtung. Für die Federkräfte der Valenz- und Winkelspannung sind gemittelte Werte angenommen, wie sie die Untersuchungen von K. W. F. Kohlrausch[2]) für die chemischen Bindungskräfte der Atome aus dem Studium der Ramanspektren nahelegen. Mechanische Modellexperimente[3]), die unter Zuhilfenahme von Stahlkugeln, die mit Stahlfedern untereinander elastisch verbunden waren, angestellt wurden, um die theoretischen Voraussetzungen nachzuahmen, ergaben für vier verschiedene Anordnungen der sechs Kohlenstoffatome und Federkräfte eine radiale Schwingung von der gleichen Größenordnung. Ein Molekülmodell, das die Kekulésche Formel durch ebene Anordnung der Kohlenstoffatome und abwechselnde einfache und doppelte Bindung nachzuahmen sucht, ergab einen wesentlich tieferen Wert (865). In einer Arbeit von S. Bhagavantam[4]) wird versucht, qualitativ die Schwingungsformen eines Sechsringes aus den Schwingungsformen eines massiven Ringes abzuleiten. Die intensive und stark polarisierte Schwingung 992 cm^{-1} des Benzols wird einer symmetrischen tangentialen Schwingung der Kohlenstoffatome zugeordnet. Diese Zuordnung wird durch die experimentelle Tatsache zu stützen gesucht, daß bei Belastung des Ringes bei den Benzolderivaten die Frequenz unverändert erhalten bleibt. Das jedoch ganz ähnliche Verhalten der „beständigen" Benzollinie 1030 cm^{-1} muß die Richtigkeit einer solchen Schlußfolgerung in Frage stellen.

[1]) R. C. Yates, Phys. Rev. **36**, 563, 1930.
[2]) K. W. F. Kohlrausch, Sitz.-Ber. Wien. Akad. **138** [2a], 799, 1929,
[3]) C. F. Kettering, L. W. Shutts u. D. H. Andrews, Phys. Rev. **36**. 531, 1930.
[4]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. of Phys. **5**, 615, 1930.

Die Zuordnungen sowohl von Yates als auch von Bhagavantam müssen beide als sehr unsicher bezeichnet werden. Im ersten Falle wird die Unsicherheit durch die in Rechnung gesetzten Molekülkonstanten bedingt. Die rein qualitativen Überlegungen Bhagavantams müssen auf Grund inzwischen gewonnener experimenteller Erfahrungen vor allem an der Linie 1030 cm^{-1}, auf die noch eingegangen werden soll, ebenfalls als nicht gelungen betrachtet werden.

Bei unserer Unkenntnis über die inneren Kräfte eines komplizierteren Moleküls ist es von prinzipieller Bedeutung, eine integrale Eigenschaft der räumlichen Anordnung der Kerne und Elektronen, die molekulare Polarisierbarkeit zum Studium der Streuschwingungen heranzuziehen. Dies geschicht in der von G. Placzek[1]) aufgestellten Theorie für die Intensität und Polarisation der Ramanschen Streustrahlung mehratomiger Moleküle. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Theorie sind, daß die Intensität der Tyndallstrahlung durch die optische Polarisierbarkeit α des Moleküls bedingt ist, dagegen die der Ramanstrahlung durch die Änderung von α mit den Koordinaten q_i der schwingenden Kerne, also durch $(\partial\alpha/\partial q_i)_0$. Entsprechend ergibt sich, daß der Depolarisationsgrad der Tyndallstrahlung wie bekannt, von der Anisotropie des symmetrischen Tensors α abhängt, derjenige der Ramanstrahlung von der „Anisotropie" des symmetrischen Tensors $\partial\alpha/\partial q_i$. Eine Angabe über die Größe der Eigenfrequenzen vermag die Theorie nicht zu geben. Sie müssen aus dem Experiment erschlossen werden. Die drei Größen Intensität, Depolarisationsgrad und Frequenz ermöglichen es erst, eine Molekülschwingung eindeutig zu erkennen.

Im folgenden soll versucht werden, auf Grund der vorhandenen Intensitäts- und Polarisationsmessungen an Benzol und Cyclohexan, sowie aus der Analyse der Streufrequenzen anderer ringförmiger Verbindungen eine allen Molekülen dieses Typus charakteristische Frequenz einer bestimmten Molekülschwingung zuzuordnen.

In einer früheren Arbeit[2]) konnte gezeigt werden, daß sich eine für zyklische Verbindungen charakteristische Ramanfrequenz bei wachsender Ringspannung nach höheren Werten verschiebt (Tabelle 1). Aus der beigefügten Tabelle 2, die zur Ergänzung der früheren Arbeit die Zuordnungsergebnisse von Cyclopenten enthält, ist die betreffende intensive Ramanlinie zu entnehmen. Man sieht, daß diese (905 cm^{-1}) gegen die von Cyclopentan (886 cm^{-1}) nach höheren Frequenzen verschoben ist.

---

[1]) G. Placzek, ZS. f. Phys. **70**, 84, 1931.
[2]) J. Weiler, ebenda **69**, 586, 1931.

Exakte Intensitätsmessungen an den intensiven Linien 992 cm^{-1} des Benzols und 803 cm^{-1} des Cyclohexans liegen vor in den Arbeiten von P. Daure[1]) und S. C. Sircar[2]). Die Intensität der Linie 886 cm^{-1} relativ zur erregenden Linie beim Cyclopentan ist ungefähr von derselben Größe wie die entsprechende Linie des Benzols. Beim Cyclohexan (siehe Tabelle 1) ist sie etwas geringer, ähnlich bei Cyclohexan und Cyclopenten. Exakte Intensitätsmessungen liegen bisher noch nicht vor, sind aber im Gange.

Tabelle 1.

Substanz	ν_0 cm^{-1}	$\frac{J_{\nu_0}}{J_\nu}$	$\frac{J_\parallel}{J_\perp}$
Pentan C_5H_{12}	764 846	—	$< 0{,}5$ $< 0{,}5$
Cyclohexan C_6H_{12}	803 1029	0,4 : 100	0,1 0,3
Cyclohexen C_6H_{10}	826 1036	—	—
Cyclopentan C_5H_{10}	886 1031	—	$< 0{,}1$
Cyclopenten C_5H_8	905 1030	—	—
Benzol C_6H_6	992 —	0,5 : 100	$< 0{,}05$

Der auffallend hohe Polarisationsgrad der Benzollinie wurde bereits von J. Cabannes[3]) beobachtet. Von S. Bhagavantam[4]) wurde auch an der Linie des Cyclohexans ein ähnlich hoher Polarisationsgrad festgestellt. Gleichzeitig konnte von Bhagavantam gezeigt werden, daß im Streuspektrum eines offenen Kohlenwasserstoffs (Pentan) ein derartig hoher Polarisationsgrad überhaupt nicht auftritt. Vom Verfasser begonnene Untersuchungen des Polarisationsgrades der entsprechenden intensiven Linien anderer zyklischer Verbindungen ergaben bisher, daß die Linie 886 cm^{-1} des Cyclopentans einen ähnlich hohen Polarisationsgrad aufweist, wie die Linie 992 cm^{-1} des Benzols.

In Tabelle 1 sind die Werte für Frequenz, Intensität und Polarisationsgrad ($J_\parallel/J_\perp$) für einige ringförmige Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Ein beliebiger offener Kohlenwasserstoff, der erfahrungsgemäß im Frequenzbereich unter 1000 cm^{-1} eine große Anzahl von Streulinien mittlerer Inten-

[1]) P. Daure, Ann. d. Phys. **12**, 475, 1929.
[2]) S. C. Sircar, Ind. Journ. of Phys. **5**, 593, 1930.
[3]) J. Cabannes, Trans. Faraday Soc. **25**, 813, 1929.
[4]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. of Phys. **5**, 603, 1930.

sität aufweist, zeigt weder in der Intensität noch im Polarisationsgrad eine so hervorstechende Linie, wie die ringförmigen Kohlenwasserstoffe. Die beiden angegebenen Werte für Pentan, die von Bhagavantam (l. c.) beobachtet wurden, sollen den deutlichen Unterschied gegenüber den in Frage stehenden Frequenzen aufweisen.

Weiterhin ist auch auf eine charakteristische Eigenschaft der Frequenzen 992 cm^{-1} des Benzols und 803 cm^{-1} des Cyclohexans hingewiesen worden (P. Daure und L. Bhagavantam, l. c.). Im ultraroten Absorptionsspektrum entsprechen beiden keine ausgeprägten Absorptionsstellen. Die beiden Frequenzen sind also inaktiven Schwingungen des Moleküls zuzuordnen.

Nach diesen experimentellen Daten ist es mit Hilfe der Theorie von Placzek möglich, diese Streuschwingungen einer bestimmten Schwingung der Kohlenstoffatome, und zwar der Schwingung in radialer Richtung, zuzuordnen (Fig. 1).

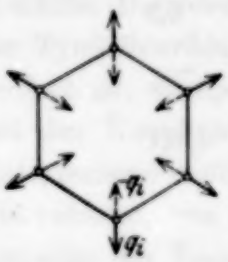


Fig. 1.

1. Diese Schwingung besitzt nicht die Symmetrieeigenschaft, daß $\alpha\,(q_i) = \alpha\,(-q_i)$ ist. Infolgedessen verschwindet $(\partial\alpha/\partial q_i)_0$ nicht und es ist eine deutliche Ramanlinie zu erwarten.

2. Diese Schwingung erfolgt in der Weise, daß die Symmetrie des Tensors α, welcher sich durch ein Rotationsellipsoid darstellen läßt, erhalten bleibt. Daraus folgt, daß $(\partial\alpha/\partial q_i)_0$ dieselbe Symmetrie wie α hat. Man wird daher für die Ramanstrahlung dieser Schwingungsform einen ähnlichen Polarisationsgrad erwarten müssen wie für die Tyndallstrahlung. Diese ist für dampfförmiges Benzol sehr wenig depolarisiert [$J_{\parallel}/J_{\perp} = 0{,}042$ 100° C, C. J. Cabannes 1925 und 1926[1])]. Für flüssiges Benzol hat allerdings der Depolarisationsgrad $(J_{\parallel}/J_{\perp})$ den großen Wert 0,42 (J. Cabannes 1926 und 1927, l. c.). Dieser erklärt sich aber durch die depolarisierende Wirkung der Orientierungsschwankungen, da sich die Streustrahlung gleichorientierter Moleküle durch Interferenz vernichtet, weil sie kohärent ist. Die Ramanstrahlung muß wegen ihrer Inkohärenz dagegen mit der Tyndallstrahlung des dampfförmigen Benzols vergleichbar sein. Diese zeigt einen in der Tat ähnlichen Depolarisationsgrad wie die Ramanfrequenz 992 cm^{-1}. Für die Streufrequenz 886 cm^{-1} des Cyclopentans ist um so mehr ein geringer Depolarisationsgrad zu erwarten, da sich bereits α, wie frühere Untersuchungen des Verfassers zeigen[2]), einem Skalar nähert.

[1]) J. Cabannes, La Diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1929.
[2]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **68**, 782, 1931.

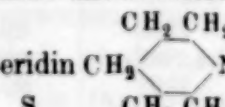
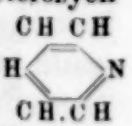
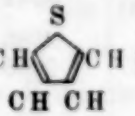
Streng können diese Beziehungen nur für Benzol und Cyclopentan bestehen, für die die ebene Struktur auch aus Elektronenbeugungsversuchen[1]) gesichert ist. Der Cyclohexanring dagegen ist nicht eben, und das kann der Grund für die stärkere Depolarisation der Ramanlinie (803 cm^{-1}) sein. Ähnliches ist für Cyclohexen (826 cm^{-1}) und Cyclopenten (905 cm^{-1}) zu erwarten.

3. Die Schwingungszahl ist eine einfache Lösung der charakteristischen Determinantengleichung. Die Schwingung ist also nicht degeneriert.

4. Für die Frequenz ist die Ringspannung (Bindungskräfte + Valenzwinkelkräfte) maßgebend (Fig. 1), deswegen nimmt sie mit wachsender Ringspannung zu. Dies wird durch den experimentellen Befund bestätigt.

5. Die Annahme Bhagavantams, die Ramanfrequenz 992 cm^{-1} einer Schwingung in tangentialer Richtung zuzuordnen, bei der je zwei benachbarte Kohlenstoffatome gegeneinander schwingen (Fig. 2), widerspricht der Theorie von Placzek. Wegen der trigonalen Symmetrie, die das Molekül bei dieser Schwingung beibehält, muß $(\partial\alpha/\partial q_i)_0 = 0$ sein, weil $\alpha(q_i) = \alpha(-q_i)$ ist. Die Schwingung kann also im Ramanspektrum des Benzols nicht beobachtet werden. Es liegt aber nahe, diese Schwingungsform der aktiven Frequenz 1030 cm^{-1} des Benzols zuzuordnen, die im Ultraroten als starke Absorptionsfrequenz beobachtet wird, dagegen tatsächlich im Ramanspektrum nicht auftritt. Ihr Erscheinen in sämtlichen Derivaten des Benzols könnte nach den obigen Überlegungen mit der Störung der trigonalen Symmetrie in Zusammenhang gebracht werden.

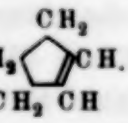
Fig. 2.

Bemerkenswert, aber bisher nicht zu verstehen bleibt die experimentelle Tatsache, daß die Frequenz 1030 cm^{-1} außer in sämtlichen Benzolderivaten auch für sämtliche zyklischen Kohlenwasserstoffe ihren Wert, unabhängig von der Zahl der Kohlenstoffatome und ihrer gegenseitigen Bindung, innerhalb der Fehlergrenzen unverändert beibehält. Sogar in heterozyclischen Verbindungen [Piperidin  1041 cm^{-1}; Pyridin  1029 cm^{-1}; Thiophen  1035 cm^{-1}. K. W. F. Kohlrausch[2]) XVIII,

[1]) R. Wierl, Ann. d. Phys. **8**, 521, 1931.

[2]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Aus den Zahlenangaben sind leicht in der systematischen Zusammenstellung sämtlicher bisher bekannter Ramanspektren die betreffenden Streuspektren zu entnehmen.

Tabelle 2.

Cyclopenten, C_5H_8: 

(Primärlinien stark verbreitert.)

Primärlinie	Intensität						
	1 *d*	0 *d*	0 *d*	0 *d*	4 *s*	1	3
4046 Å	(381)	628	699	775	905	941	972
4078	—	—	—	—	905	—	970
4339	—	—	—	—	906	—	—
4347	—	—	—	—	902	—	—
4358	+ 384 / — 383	614	691	770	904	934	966
Mittelwert cm^{-1} . .	383	621	695	772	905	938	970
λ in μ	26,2	$16,1_2$	$14,4_2$	13,0	$11,0_8$	10,7	$10,3_4$

Primärlinie	Intensität						
	1 *d*	3	1 *d*	2 *d*	1	0	4
4046 Å	1031	1110	1209	1445	1469	1584	1615
4078	—	1108	—	—	—	—	—
4339	—	—	—	—	—	—	1617
4347	—	—	—	—	—	—	1610
4358	1029	1108	1205	1438	1466	1589	1614
Mittelwert cm^{-1} . .	1030	1109	1209	1442	1468	1586	1614
λ in μ	$9,7_4$	9,05	8,30	6,95	6,84	6,32	6,21

Primärlinie	Intensität				
	4	3 *d*	3 *d*	1	4
3650 Å	2849	2900	2948	(3055)	3064
3655	(2837)	(2913)	2952	3054	3063
3663	2853	2892	2942	3056	3065
4046	2848	2901	2946	3051	3061
4078	(2862)	—	2956	—	3058
4339	—	—	—	—	—
4347	—	—	—	—	—
4358	2851	2911	2949	3051	3067
Mittelwert cm^{-1} . .	2850	2903	2949	3053	3063
λ in μ	3,52	3,45	3,40	3,29	3,28

(3) (5) (14)] wird sie unabhängig von der Zahl der Atome und deren Bindung beobachtet. Sie tritt in diesen mit besonders großer Intensität auf.

Die Beobachtung von **Bhagavantam**, daß auch im Cyclohexan die Linie 992 cm^{-1} wie im Benzol mit gleicher Intensität und Polarisationsgrad auftritt, ist weder vor P. Daure, noch vom Verfasser bestätigt gefunden worden (siehe auch K. W. F. Kohlrausch, Der S.-R.-E. XVIII (1). Die Vermutung Bhagavantams, die Linie 992 cm^{-1} für beide Substanzen der hexagonalen Symmetrie zuzuordnen, ist also in der vom Verfasser vorgeschlagenen Weise abzuändern.

Anhang.

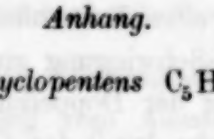
Das Streuspektrum des Cyclopentens C_5H_8:  In Tabelle 2 und Fig. 3 werden die Zuordnungsergebnisse im Streuspektrum des Cyclopentens mitgeteilt[1]). Die Versuchstechnik und die Auswertung des Streu-

Fig. 3.

spektrums sind in der früheren Arbeit[2]) bereits eingehend beschrieben worden. Für das Woodsche Streugefäß wurde ein kleineres Modell genommen, das nur 26 cm^3 der zu untersuchenden Substanz erforderte.

Die für einen ringförmigen Kohlenwasserstoff charakteristische veränderliche Frequenz zwischen 800 bis 1000 cm^{-1} erscheint um etwa den gleichen Betrag wie beim Übergang vom Cyclohexan zum Cyclohexen gegen die Frequenz 886 cm^{-1} des Cyclopentans nach 905 cm^{-1} verschoben. Durch die von der Doppelbindung verursachte Unsymmetrie des Moleküls wird die Zahl der Streufrequenzen ähnlich wie beim Cyclohexen bedeutend vergrößert. Charakteristisch ist das Auftreten einiger intensiver Streulinien über 1000 cm^{-1}. Die für zyklische Verbindungen „beständige" Frequenz 1030 cm^{-1} wird mit großer Genauigkeit an derselben Stelle beobachtet. Die allen Kohlenwasserstoffen mit Methylen- oder Methyl-

[1]) Die synthetische Darstellung von Cyclopenten (Siedepunkt 43,5 bis 44° C) verdankt der Verfasser wieder dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Privatdozent Dr. R. Signer am Chemischen Universitätslaboratorium.

[2]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **69**, 586, 1931.

gruppen gemeinsame Frequenz 1450 cm^{-1} erscheint wie bei Cyclohexen aufgespalten.

Die für die Kohlenstoffdoppelbindung charakteristische innere Schwingung wird tiefer und mit einem langwelligen schwächeren Begleiter beobachtet (1615 cm^{-1} und 1586 cm^{-1}). Die Frequenzen stimmen nahezu mit den beiden Benzollinien 1604 cm^{-1} und 1586 cm^{-1} überein, die von Dadieu und Kohlrausch sowie vom Verfasser bereits der aromatischen Kohlenstoffbindung zugeordnet worden sind. Bemerkenswert ist, daß auch im C—H-Schwingungsspektrum in ähnlicher Weise zwei Frequenzen für Cyclopenten über 3000 cm^{-1} beobachtet werden, die ebenfalls, innerhalb der Fehlergrenzen, mit der doppelten Ramanlinie des Benzols identisch sind, die der aromatischen C—H-Schwingung zugeordnet werden. In beiden Fällen scheint der Charakter der Doppelbindung sich dem aromatischen Typ zu nähern. Man vergleiche damit das noch gänzlich abweichende Verhalten des Cyclohexens[1]), dessen entsprechende Frequenzen sich nur wenig von denen eines offenen Kohlenwasserstoffs mit doppelter Bindung (Amylen) unterscheiden.

Herrn Geheimrat Professor Dr. G. Mie möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für sein großes Interesse an dieser Arbeit und für mehrere anregende Besprechungen. Herr Dr. G. Placzek hatte die Freundlichkeit, das Manuskript einer Durchsicht zu unterziehen.

Nachtrag bei der Korrektur. In diesem Zusammenhang sei auf die im Erscheinen begriffene Arbeit von G. Placzek (Leipziger Vorträge 1931) hingewiesen. In dieser werden die Symmetrieverhältnisse und Auswahlregeln beim Benzol diskutiert. Es ergibt sich, daß ein ebenes Molekülmodell den experimentellen Tatsachen nicht gerecht zu werden scheint. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, die sich nur mit den Schwingungen des Kohlenstoffringes (ohne Wasserstoffe) befassen, werden davon nicht betroffen.

[1]) J. Weiler, l. c.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Abweichungen vom Lambertschen Cosinus-Gesetz bei glühendem Wolfram.

Von **E. Spiller** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931.)

Bei glühendem Wolfram existiert eine Abweichung vom Lambertschen Cosinus-Gesetz. Die Größe der Abweichung bei verschiedenen Emissionswinkeln ist abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Materials.

Nach dem Lambertschen Cosinusgesetz ist die Flächenhelle einer leuchtenden Fläche unabhängig vom Ausstrahlungswinkel. Die ersten experimentellen Arbeiten von Moeller[1]), der mit einem Polarisationsphotometer das Emissionsvermögen von glühendem Platin unter verschiedenen Emissionswinkeln untersuchte, schienen das Gesetz zu bestätigen. Genauere Messungen von Uljanin[2]) zeigten jedoch Abweichungen vom Cosinusgesetz. Er wies auch darauf hin, daß die Größe der Abweichungen abhängig ist von der Oberflächenbeschaffenheit des glühenden Platins. Die Flächenhelle des glühenden Wolframs in Abhängigkeit vom Ausstrahlungswinkel wurde zuerst von Worthing[3]) untersucht. Er benutzte eine dem Pyrometer ähnliche Anordnung. Die leuchtende Fläche (Faden einer Glühlampe) wurde auf einem zweiten Glühlampendraht abgebildet und die Helligkeit beider in einem Fernrohr verglichen. Bei Drehung des zu untersuchenden Wolframdrahtes wurde durch Spannungsänderung der zweiten geeichten Lampe Gleichhelligkeit hergestellt. In einer weiteren Arbeit wurden diese Messungen mit einem Pyrometer und einer besseren Zentrierung des Wolframdrahtes und möglichst einwandfreier Glashülle wiederholt. Das Cosinusgesetz ist bis etwa 40° gut erfüllt. Bei 75° zeigt sich ein deutliches Maximum. Das Emissionsvermögen ist bei diesem Winkel etwa 16% größer als in der normalen Richtung. Diese numerischen Werte wurden von Zwicker in seiner Dissertation[4]) „Über die physikalischen Eigenschaften von Wolfram bei hohen Temperaturen" kritisiert. Zum Beweis für die Unrichtigkeit der Werte Worthings photographierte er u. a. einen ausgestreckten glühenden Wolframdraht

[1]) W. Moeller, Ann. d. Phys. **24**, 266, 1885.
[2]) W. Uljanin, ebenda **62**, 528, 1897.
[3]) A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **36**, 345, 1912; **13**, 635, 1926.
[4]) C. Zwicker, Dissertation Amsterdam 1925.

und wertete die Schwärzung auf der photographischen Platte mit einem Mollschen Mikrophotometer aus.

Wenn die von Worthing gemessenen Abweichungen existieren, müßten sich an den Rändern Schwärzungsmaxima zeigen. Bei einer Anzahl Platten konnte allerdings ein kleiner Effekt festgestellt werden, jedoch zeigten auch einige Platten keine Schwärzungsmaxima. In einer späteren Arbeit[1]) wurden auch von ihm Abweichungen vom Lambertschen Cosinusgesetz festgestellt. Die Zahlenwerte lagen unter den von Worthing gemessenen.

Worthing gibt in seinen Veröffentlichungen als eine Fehlerquelle u. a. die Ungleichmäßigkeit der Glashülle an. In der vorliegenden Arbeit wird nun eine Apparatur beschrieben, bei der diese Fehlerquelle ausgeschaltet wird (Fig. 1). Das zu untersuchende Wolframband B, das einer gewöhnlichen Temperaturbandlampe entnommen wurde, befindet sich auf einem Kreuzschlitten K, der wiederum auf einem Kugellager leicht drehbar gelagert ist. Auf diese Art konnte das Wolframband gut auf den Drehpunkt des Systems eingestellt werden. Der drehbar gelagerte Kreuzschlitten mit dem Wolframband befindet sich in einem evakuierbaren Glasgefäß, das einen mit einer Planglasplatte P versehenen Tubus besitzt, durch den die Strahlung des Wolframbandes unter verschiedenen Emissionswinkeln beobachtet werden kann. Die Drehung des Systems wurde von außen mit einem Elektromagneten M bewirkt. Die Stromzuführung im Innern des Gefäßes erfolgte durch zwei Quecksilberrinnen R. Bei der Messung brannte das Wolframband im Vakuum bei einer Temperatur von 1400° abs. Die Stromstärke betrug 8,6 Amp. Die Flächenhelle des glühenden Wolframbandes wurde teils mit einem Mikropyrometer, teils mit einem Brodhunschen Sektorenphotometer gemessen. Beim Pyrometer wurde durch ein rotes Farbfilter (effektive Wellenlänge 656 mμ) beobachtet. Bei den Messungen mit dem Sektorenphotometer wurde eine Okularspaltblende benutzt. Die auszuphotometrierende Stelle des Wolframbandes betrug etwa 2 . 0,2 mm. Das Blankbrennen des Wolframbandes erfolgte durch Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre.

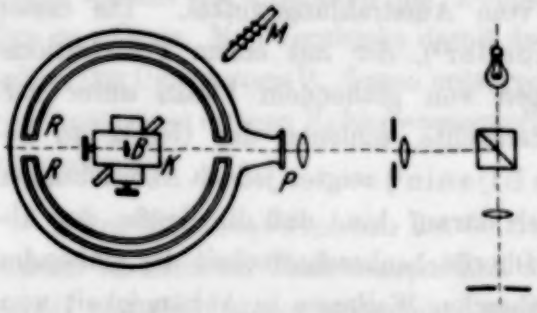


Fig. 1.

[1]) Proc. Amsterdam **30**, 853, 1927.

Die Auswertungen der Messungen ergaben folgendes: Es existiert bei glühendem Wolfram eine Abweichung vom Lambertschen Cosinusgesetz. Die Größe der Abweichung bei verschiedenen Emissionswinkeln ist abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des glühenden Wolframs. In der Fig. 2 sind die Zahlenwerte aus den Messungen enthalten. Die mit

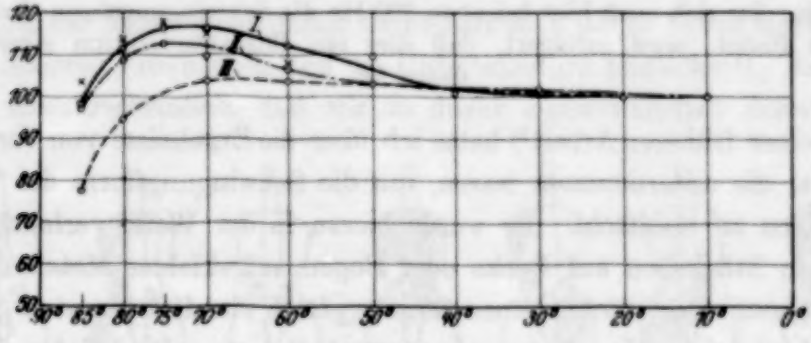


Fig. 2.

einem Kreuz versehenen Werte sind die von Worthing gemessenen. In der Kurve I sind die Werte enthalten, die sich bei der Messung bei gut blankgebranntem Wolfram ergaben. Es wurden in diesem Falle die Werte von Worthing erreicht. Verändert sich jedoch die Wolframoberfläche, im vorliegenden Falle durch Oxydation, so werden niedrigere Werte gemessen, wie die Kurven II und III zeigen. Es kann sogar das Maximum ganz verschwinden, wenn die Oxydation sehr stark geworden ist, wie bei Kurve III.

Über die Schwingungsformen von Geigenkörpern. II.

Von **H. Backhaus** in Greifswald.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931.)

Es werden Knotenlinienbilder des Körpers einer klassischen italienischen Geige mitgeteilt. Da sich auch hier bei etwa 700 Hz die Schwingungsform eines Nullstrahlers findet, wird gefolgert, daß dies ein Charakteristikum einer guten Geige ist.

In einer früheren Arbeit[1]) hatte ich über die Ergebnisse von Versuchen berichtet, die unternommen waren, um die Schwingungsform der Körper von Geigen zu ermitteln. Es wurde hierzu in der Weise verfahren, daß aus einem Stückchen auf Decke oder Bogen aufgeklebter Metallfolie und einer gegenübergestellten kleinen Messingplatte ein Kondensator gebildet wurde, der in einen Hochfrequenzkreis geschaltet war. Die bei den Schwingungen des Körpers eintretenden Änderungen der Kapazität dieses Kondensators wurden dann in bekannter Weise nach der Methode der halben Resonanzkurve aufgenommen und oszillographisch registriert. Solche Aufnahmen wurden jeweils an zwei Punkten des Geigenkörpers gemacht, von denen der eine fest blieb. Durch Ermittlung der Phasen der Grundtöne der so aufgenommenen Schwingungen wurden daraus Knotenlinienbilder für Schwingungen verschiedener Frequenz gewonnen.

Die Ergebnisse der an drei Geigen gewonnenen Aufnahmen waren folgende: Die Unterteilung in zueinander gegenphasig schwingende Abteilungen erfolgt bei dem Geigenkörper nicht derart, daß die Anzahl der Knotenlinien mit steigender Frequenz wächst. Vielmehr stellt die Geige bei den tiefsten Frequenzen, etwa 200 bis 250 Hz, einen Strahler zweiter Ordnung dar, während sie sich bei etwa 270 Hz einem solchen erster Ordnung annähert. Diese Resultate galten für alle untersuchten Geigen. Manche Geigen geringer Qualität fangen dann schon an, sich stärker zu unterteilen. Bei besseren Instrumenten geht diese Unterteilung mit wachsender Frequenz langsamer vor sich. Bei einer modernen Geige, die von Kennern als sehr gutes Instrument beurteilt war, bildete sich diese Unterteilung allmählich wieder zurück, und bei 684 Hz schwang der Körper mit Ausnahme eines Bereichs, der sich vom rechten Stegfuß zum Kinnhalter erstreckte, nahezu in gleicher Phase, d. h. als Nullstrahler. Die Ergebnisse an dieser Geige Nr. 3 sind in der Fig. 1 nochmals übersichtlich zusammengestellt. Als positiv gilt immer die Richtung aus dem Geigenkörper heraus.

[1]) H. Backhaus, ZS. f. Phys. **62**, 143, 1930.

Es ist einleuchtend, daß erstens die Frequenz, bei der eine solche Schwingungsform auftritt, sehr stark abgestrahlt werden muß, und daß weiterhin durch die geschilderte Rückbildung der Unterteilung zwischen 200 und 700 Hz die endgültige Unterteilung, die ja bei weiter zunehmender Frequenz schließlich in immer stärkerem Maße eintreten muß, nach höheren Frequenzen hin verschoben wird. Dieser Umstand aber muß für die Abstrahlung der hohen Frequenzen vorteilhaft sein, die ja um so stärker wird, bei je höheren Frequenzen sich die Unterteilungen einstellen[1]). Es ist also nicht unwahrscheinlich, daß wir in dieser eigentümlichen Schwingungs-

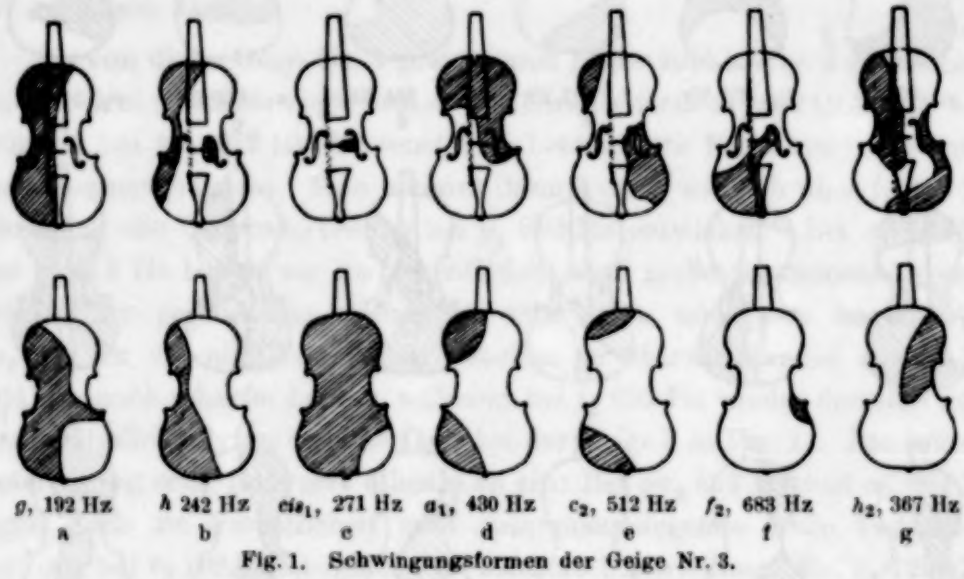
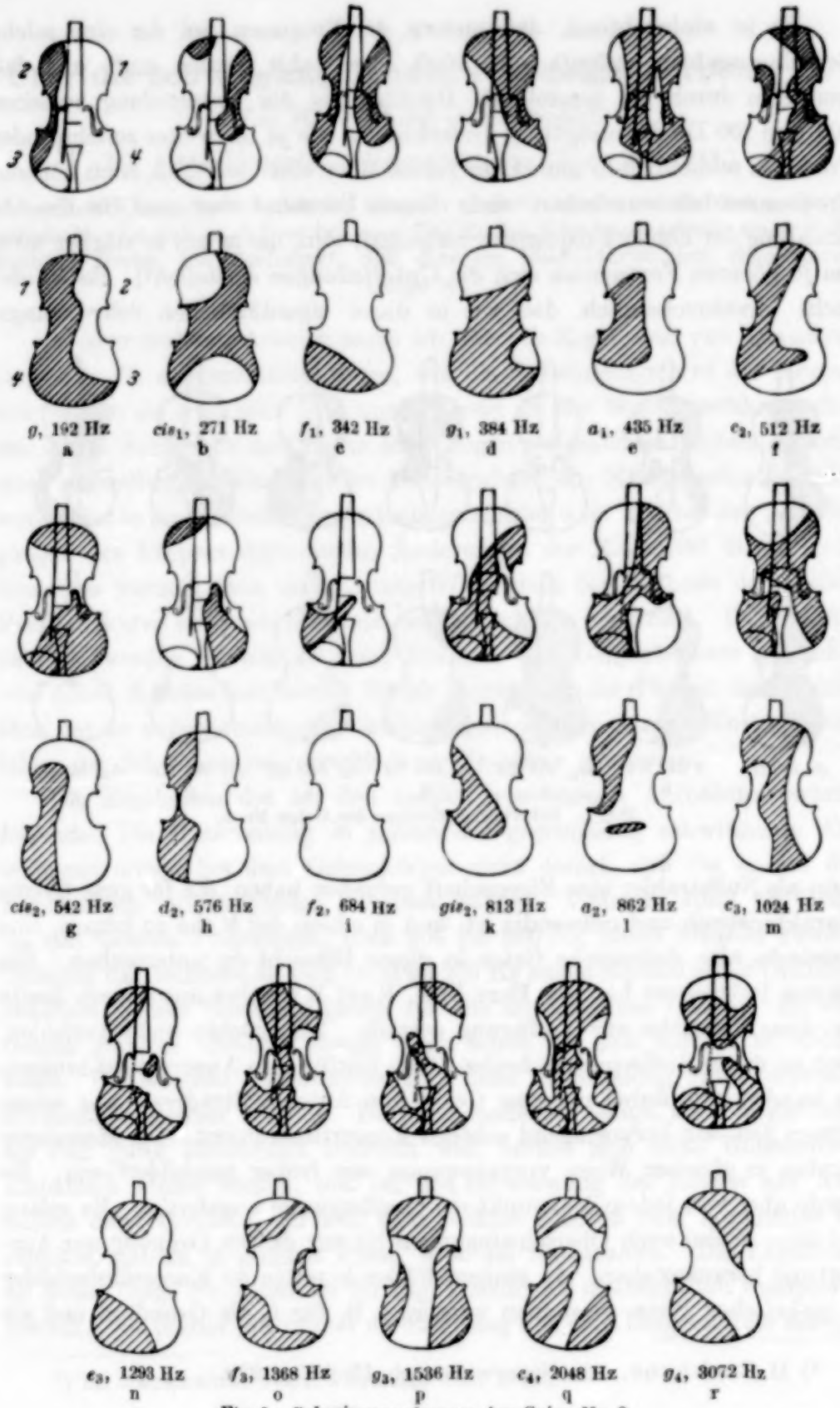


Fig. 1. Schwingungsformen der Geige Nr. 3.

form als Nullstrahler eine Eigenschaft gefunden haben, die für gute Geigen charakteristisch und notwendig ist, und es schien der Mühe zu lohnen, eine klassische alte italienische Geige in dieser Hinsicht zu untersuchen. Ein solches Instrument hat mir Herr Prof. Karl Klingler aus seinem Besitz für diese Versuche zur Verfügung gestellt. Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle meinen besten Dank hierfür zum Ausdruck zu bringen. Es handelt sich dabei um eine Geige von Antonio Stradivari aus seiner letzten Zeit, ein hervorragend schönes Konzertinstrument. Die Messungen wurden in gleicher Weise vorgenommen, wie früher geschildert war. Es wurde aber von jedem Meßpunkt ein Oszillogramm angefertigt. Es gelang auf diese Weise auch Oberschwingungen bis zur dritten Ordnung zur Auswertung heranzuziehen. In einigen Fällen konnten so Knotenlinienbilder in mehrfacher Weise gewonnen werden, z. B. für f_2 als Grundton und als

[1]) H. Backhaus, Die Naturwissensch. **17**, 837, 1929.



g, 192 Hz a | cis_1, 271 Hz b | f_1, 342 Hz c | g_1, 384 Hz d | a_1, 435 Hz e | c_2, 512 Hz f

cis_2, 542 Hz g | d_2, 576 Hz h | f_2, 684 Hz i | gis_2, 813 Hz k | a_2, 862 Hz l | c_3, 1024 Hz m

e_3, 1293 Hz n | f_3, 1368 Hz o | g_3, 1536 Hz p | c_4, 2048 Hz q | g_4, 3072 Hz r

Fig. 2. Schwingungsformen der Geige Nr. 2.

ersten Oberton von f_1, entsprechend für c_3. Die Übereinstimmung der auf verschiedene Weise gewonnenen Knotenlinienbilder erwies sich als befriedigend. Es ergab sich hierbei auch, daß die Form der Knotenlinien, die bei einer bestimmten Frequenz auftreten, unabhängig davon ist, auf welcher Saite der Ton angestrichen wird. Dies Ergebnis steht im Widerspruch zu den Anschauungen, die sich A. Seiffert[1]) über diese Frage gebildet hat. Es wurde so mit einer mäßigen Zahl von Aufnahmen, im ganzen 420, eine einigermaßen dichte Reihe von Knotenlinienbildern gewonnen, so daß man die Veränderungen der Schwingungsformen mit der Frequenz gut verfolgen kann.

Die von dieser Geige Nr. 4 gewonnenen Bilder sind in Fig. 2 zusammengestellt. Bei g 192 Hz liegt wieder eine Strahlerform zweiter Ordnung vor, während bei cis_1 272 Hz die sonst hier beobachtete Form erster Ordnung weniger ausgeprägt ist. Man erkennt dann weiter, wie sich über f_1 342 Hz allmählich die Querunterteilung bei g_1 384 Hz entwickelt. Bei a_1 435 Hz und c_2 512 Hz haben wir im wesentlichen zwei große zusammenhängende Stücke, die gegenphasig zueinander schwingen, und dann beginnt bei cis_2 542 Hz das eine von diesen Stücken zu überwiegen; bei d_2 576 Hz tritt das noch schärfer hervor, während bei f_2 684 Hz wieder derselbe nullstrahlerähnliche Typus erscheint wie bei der Geige 3 in Fig. 1 f. Die weitere Unterteilung setzt jetzt erst allmählich ein: Bei gis_2 813 Hz und a_2 862 Hz liegen auch im wesentlichen zwei zusammenhängende große Teilgebiete vor; erst bei c_3 1024 Hz beginnt eine stärkere Unterteilung. Bei e_3 1293 Hz zeigen sich auf der Decke drei schraffierte Teilgebiete, davon eines eine kleine Insel in der Umgebung des Stimmstocks. Bei f_3 1368 Hz bildet sich eine schmale Brücke zwischen diesen Teilgebieten, die dann bei g_3 1536 Hz wieder abreißt. Bei c_4 2048 Hz bildet sich die Brücke zwischen dem unteren und oberen Teil des Bodens von neuem. Es schwingen hier wieder große Teilchen des Körpers in gleicher Phase. Das dürfte der Grund für das früher schon[2]) beobachtete Hervortreten dieses Frequenzgebietes in den Klangaufnahmen sein.

Zur Kontrolle wurden noch einige weitere Messungen an einer minderwertigen Geige Nr. 5 gemacht. Die Ergebnisse zeigt Fig. 3. Man erkennt wieder die dipolähnliche Schwingungsform bei d_1 287 Hz. Zwischen b_1 456 Hz und cis_2 542 Hz ändert sich das Bild auffallend wenig. Beim g_2 767 Hz, wo man die nullstrahlerähnliche Form erwarten sollte, zeigt sich eine ganz

[1]) A. Seiffert, ZS. f. Musikwiss. **13**, 457, 1931.
[2]) H. Backhaus, Die Naturwissensch., a. a. O., S. 815.

andersartige Unterteilung, indem nämlich die Phase des Ansatzpunktes des Stimmstockes auf der Decke für den größten Teil der Decke maßgebend ist. Außerdem wurde bei dieser Aufnahme gefunden, daß die Schwingungsamplituden auf einem großen Teil der Decke ganz auffallend klein waren, etwa 20 mal kleiner als bei anderen Geigen in diesem Frequenzgebiet gefunden wurde. In der Fig. 3 ist dieser Teil durch gestrichelte Schraffur gekennzeichnet. Bei h_2 967 Hz beginnt dann offenbar die stärkere Unterteilung.

Bei den beiden Knotenlinienbildern, die in Fig. 1f und Fig. 2i wiedergegeben sind, liegt die Vermutung nahe, daß die Schwingungsform durch den Kinnhalter beeinflußt wird, der ja an der Zarge links von dem Saiten-

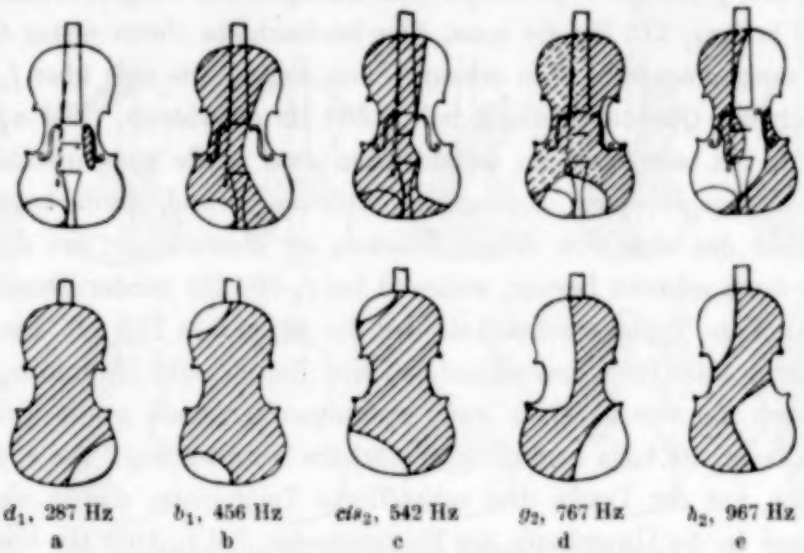


Fig. 3. Schwingungsformen der Geige Nr. 5.

halter festgeklemmt wird. Die Geige 2 war uns von ihrem Verfertiger[1]) ohne Kinnhalter geliefert worden, mit dem Bemerken, daß sie so schöner klinge. Der Kinnhalter ist von uns dann nur deswegen angebracht worden, weil die Einspannvorrichtung der Geige darauf eingerichtet war. Herr cand. phil. H. Meinel hat nun auf meine Veranlassung die Einspannvorrichtung umgebaut, so daß ein Kinnhalter entbehrlich wurde; die Geige wurde nunmehr nur am Hals und am Unterklotz eingespannt. Bei den Messungen, die er an der Geige Nr. 3 vornahm, zeigte es sich nun, daß bei f_2 684 Hz, siehe Fig. 1f, die schraffierte Insel nach unten schmaler wurde, und daß sich beim g_2 767 Hz die Insel auf einen kleinen Bereich um den Ansatzpunkt des

[1]) Herrn Ernst Grah, Berlin.

Stimmstockes und den rechten Stegfuß beschränkte, ähnlich wie die kleine Insel in Fig. 1b. Hier ist also der Nullstrahler nahezu vollständig realisiert.

Es scheint mir nach diesen Ergebnissen festzustehen, daß die nullstrahlerartige Schwingungsform in der Gegend von 700 Hz ein notwendiges Charakteristikum einer guten Geige ist, und es erhebt sich nunmehr die Frage, wie eine solche Schwingungsform beim Bau der Geige zu erreichen sein wird. Es scheint, daß manche unserer erfolgreichen Geigenbauer einen solchen Effekt zu erreichen verstehen, ohne jedoch in der Lage zu sein, hierfür eine zuverlässige Anweisung zu geben. Eine solche Geige wird bezüglich ihrer Klangstärke allen Anforderungen genügen. Nun sollen aber die klassischen italienischen Instrumente nicht allein durch ihre Klangfülle, sondern auch besonders durch ihre hervorragend gute „Ansprache" vor anderen ausgezeichnet sein. Das bedeutet wohl so viel, daß man bei diesen Instrumenten zur Erzeugung eines schönen Klanges nur eines Minimums an Energieaufwand und vor allem an Zeit bedarf. Auf die damit zusammenhängenden Fragen der Entstehung der Klänge werden sich die weiteren Untersuchungen zu richten haben.

Die Schwingungsamplitude ist auf dem Körper der Geige 4 im Vergleich besonders zur Geige Nr. 5 sehr gut ausgeglichen. Dennoch kann man aus den erforderlichen Verstärkungsziffern Amplitudenunterschiede deutlich erkennen. Im allgemeinen läßt sich so viel sagen, daß die Decke etwas stärker schwingt als der Boden. Ferner ist, wie zu erwarten, die Amplitude der mittleren Deckenteile stärker als die der Randzonen. Bei cis_1, f_1 und c_2 schwingt der unschraffierte Teil zwischen den f-Löchern und unterhalb davon besonders stark (siehe Fig. 2b, c und f). Beim f_2 ist die Bodenschwingung stark ausgeprägt. Von Interesse wäre die Feststellung von Resonanzen an den einzelnen Körperpunkten. Aus den vorliegenden Resultaten ist das aber nicht möglich; dazu liegen die aufgenommenen Töne nicht dicht genug. Es können ja hierfür nur die Grundtöne verwendet werden.

Weitergehende Schlüsse lassen sich aus den vorliegenden Aufnahmen ziehen, wenn man die Schwingungen von Punkten ins Auge faßt, die den Zargen benachbart sind. Wir betrachten die Zargen an den Punkten 1, 2, 3, 4 der Fig. 2a. Bei tiefen Frequenzen ist, wie schon in der früheren Arbeit erörtert, die Verbindung zwischen Boden und Decke dort als starr anzusehen. Die Schwingung erfolgt also auf Boden und Decke in entgegengesetzter Phase, wenn wie immer als positiv die Richtung aus dem Geigenkörper heraus definiert wird. Frequenzgebiete, in denen zwischen be-

nachbarten Punkten an Boden und Decke Gleichphasigkeit herrscht, finden wir für:

Punkt 1:	512	bis	542 Hz,	648	bis	2048 Hz,		
„ 2:	384	„	1024 „	1368	„	2048 „		
„ 3:	384	„	576 „	1536	„	3072 „		
„ 4:	384	„	862 „	1293	„	1368 „	2048 bis	3072 Hz.

In diesen Gebieten muß man Eigenfrequenzen der Verbindungsstücke zwischen Boden und Decke annehmen, die eine Entkopplung bewirken. Es sind für Punkt 1 bis 3 zwei solche Gebiete, von denen das eine beträchtliche Breite hat; für Punkt 4 finden sich sogar drei derartige Resonanzgebiete. Man kann diese Resonanzen wohl nicht allein in den Zargenhölzern suchen, muß vielmehr annehmen, daß es sich hierbei auch um Resonanzen der Ober- und Unterbacken handelt, hervorgerufen durch die Wirkung der den Zargen unmittelbar benachbarten Hohlkehlen. In diesen Hohlkehlen ist offenbar die Steifigkeit gegen transversale Verbiegung beträchtlich geringer als auf den an und für sich stärkeren und

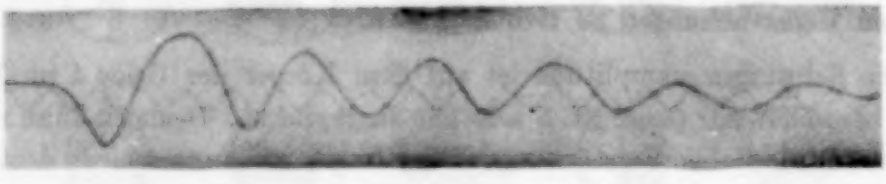


Fig. 4. Freie Schwingung eines Deckenpunktes.

außerdem noch durch die Wölbung versteiften inneren Teilen von Boden und Decke. Man müßte demnach dann überall drei Resonanzstellen erwarten. Die gefundenen Ergebnisse würden dem entsprechen, wenn man annimmt, daß bei den Punkten 1 bis 3 zwei dieser Resonanzen sich zu einem breiteren Bereich zusammenziehen. Es ist wohl anzunehmen, daß die Resonanz der eigentlichen Zargenhölzer ziemlich hoch liegt und daß die mit etwa 384 Hz beginnenden Resonanzgebiete den Eigenfrequenzen der Backen entsprechen. Klarheit wird hier nur eine eingehende Resonanzuntersuchung schaffen können, über die demnächst an anderer Stelle berichtet werden soll.

Ein Versuch, der zur Klärung dieser Frage unternommen werden sollte, brachte zwar hierüber keine Gewißheit, lieferte aber ein anderes interessantes Ergebnis. Es wurde nämlich versucht, durch Anklopfen mit einem mit Filz belegten Hammer die Backenresonanz zu erregen und die so entstehenden Schwingungen zu registrieren. Zu diesem Zwecke wurde ein Abtastkondensator auf einen geeigneten Punkt der betreffenden Backe

aufgesetzt und mit dem Hammer unmittelbar danebengeklopft. Das Ergebnis eines solchen Versuches an einem Punkt in der Nähe der Zarge von Geige Nr. 5 auf der rechten Oberbacke zeigt Fig. 4. Als Vergleichsfrequenz ist gleichzeitig 384 Hz aufgezeichnet. Man erkennt eine Schwingung von 142 Hz, also erheblich tiefer als der tiefste Ton der Geige. Höhere Komponenten sind nicht zu erkennen. Ähnliche Ergebnisse solcher Klopfversuche erhält man auch an anderen Punkten dieser und auch anderer Geigen. Immer zeigen sich nur diese tiefen Frequenzen, denen gelegentlich Schwingungen in dem Gebiet von 230 bis 250 Hz überlagert sind. Daß die Geige in der Tat eine Resonanz in so tiefen Gebieten hat, weit unterhalb ihres tiefsten Tones, konnte auch bei Anstreichversuchen, bei denen an Stelle der *g*-Saite eine Viola-*c*-Saite benutzt wurde, festgestellt werden.

Zusammenfassung. Aus Knotenlinienbildern, die nach einer früher angegebenen Methode an einer Stradivariusgeige gewonnen worden sind, wird geschlossen, daß eine gute Geige bei etwa 700 Hz als Nullstrahler schwingen muß. Aus den Knotenlinienbildern werden Schlüsse über die Eigenresonanzen einzelner Teile der Geige gezogen. Schließlich wird über Versuche berichtet, aus denen sich eine Eigenresonanz des Geigenkörpers bei 142 Hz, also weit unterhalb ihres musikalischen Bereichs, ergibt.

Der größte Teil der hier mitgeteilten Resultate wurde in Versuchen gewonnen, die ich im Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns angestellt habe. Herrn Dr. C. F. v. Siemens möchte ich meinen besten Dank dafür aussprechen, daß er mir freundlichst gestattet hat, dort zu arbeiten. Dem Leiter des Forschungslaboratoriums, Herrn Prof. Dr. H. Gerdien, danke ich für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel seines Laboratoriums zur Verfügung gestellt hat; Herrn Dr. F. Trendelenburg für sein freundliches Entgegenkommen.

Ferner gilt mein Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir die Mittel zur Besoldung einer technischen Hilfskraft zur Verfügung gestellt hat und mich dadurch erst instand gesetzt hat, diese umfangreichen Untersuchungen zu unternehmen.

Greifswald, August 1931.

Theorie und Methode des Michelson-Versuches auf neuer Grundlage.

Ein Weg zur Entscheidung der Frage der experimentellen Bestätigung der Relativitätstheorie.

Von **Erwin Papperitz** in Freiberg (Sa.).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1931.)

Die folgende Mitteilung gibt einen kurzen Auszug aus einer Schrift, die unter obigem Titel demnächst erscheinen soll. — Die unbefriedigenden Ergebnisse des Michelsonversuchs und seiner zahlreichen Wiederholungen beruhen nicht, wie man vermutet hat, auf physischen Störungen, sondern erklären sich daraus, daß man an die Ausführung der Experimente nach einem an sich durchaus richtigen Grundgedanken mit theoretischen Vorurteilen herangetreten ist, die zu verhängnisvollen Fehlgriffen in der Beobachtungsmethode geführt haben. Aus der Lage, in die das Problem geraten ist, gibt es nur einen Ausweg. Man muß die Theorie und Methode des Versuchs auf neuer Grundlage wieder aufbauen. Durch Einführung des Äthers als ausgezeichnetes Bezugsystem werden alle Schwierigkeiten behoben. Zuerst werden die Gesetze der Reflexion des Lichtes am bewegten Spiegel behandelt. Hierauf wird die mathematische Analyse des optischen Vorgangs im Interferometer streng durchgeführt und eine einwandfreie Versuchsmethode angegeben. Um die richtige Deutung der Ergebnisse zu sichern, muß die Fresnelsche Theorie des ruhenden Äthers in einigen Punkten, die das Verhalten des Äthers gegen die bewegte Materie betreffen, abgeändert und ergänzt werden. Damit sind alle Voraussetzungen erfüllt, um in den Fragen, zu deren Lösung der Michelsonversuch bestimmt ist, die letzte Entscheidung durch das Experiment unmittelbar herbeizuführen.

Vor 50 Jahren unternahm A. A. Michelson den Versuch, die Relativbewegung der Erde gegen den Lichtäther experimentell zu bestimmen. Diese Bewegung, die sich an der Erdoberfläche als Ätherwind darstellt, kann nur indirekt aus ihrem Einfluß auf den Verlauf von Erscheinungen ermittelt werden, als deren Träger der Äther gilt. Michelson untersuchte gewisse Interferenzerscheinungen von Lichtstrahlen und erfand zu ihrer genauen Beobachtung sein berühmtes Interferometer.

Der *Michelson*versuch hat in neuerer Zeit die besondere Bedeutung eines „Experimentum Crucis" gewonnen, weil man in seinem negativen Ausfall die stärkste empirische Stütze der von A. Einstein seit 1905 entwickelten Relativitätstheorie erblicken muß. In der Tat zwang der von Michelson und seinen Mitarbeitern gefundene Nulleffekt dazu, die Fresnelsche Theorie des Äthers und seiner Mitführung durch materielle Medien, als deren Prüfstein bis dahin nur die Aberration des Fixsternlichtes gegolten hatte, erneut zu diskutieren. Dieser Nulleffekt war es auch, der

G. F. Fitzgerald und H. A. Lorentz zur Aufstellung ihrer bekannten Kontraktionshypothese veranlaßte, die ihrerseits unmittelbar zur Lorentztransformation und damit zu den umfassenden Ideen Einsteins überleitete.

Den ersten Versuchen Michelsons folgte eine bis zur Gegenwart reichende Reihe von Wiederholungen, an denen außer ihm namentlich E. W. Morley und D. C. Miller beteiligt waren. Entgegen allen Erwartungen ergaben diese Versuche keinen die Beobachtungsfehler übersteigenden Effekt. Nur die von Miller 1925 auf dem Mount Wilson ausgeführten Versuchsreihen lieferten ein positives Ergebnis, aus welchem eine Ätherwindgeschwindigkeit von rund 9 km/sec errechnet wurde. Die Realität dieses Effektes wurde aber bereits 1926 wieder zweifelhaft, als durch die kritischen Untersuchungen von J. Weber und H. Thirring nachgewiesen wurde, daß die von Miller veröffentlichten Resultate mit der astronomischen Theorie der Erdbewegung unvereinbar sind. Auch die neuesten Versuche von A. Piccard und E. Stahel (1926), von A. A. Michelson, F. G. Pease und F. Pearson (1926 bis 1929) und von G. Joos (1930) haben an dieser Sachlage nichts geändert.

Das Gesamtergebnis der bisherigen Forschungen wird von der überwiegenden Mehrzahl der Physiker dahin aufgefaßt, daß ein Ätherwind nicht nachgewiesen sei. Demgegenüber spricht aber der von Miller gefundene positive Effekt immer noch für die Existenz eines Ätherwindes. Dieselben Einwände, die gegen die Realität dieses Effektes gerichtet worden sind, lassen auch den mit der gleichen Apparatur unter ähnlichen äußeren Umständen erhaltenen Nulleffekt als zweifelhaft erscheinen.

Nach alledem ist man von einer exakten Lösung des Michelsonproblems heute noch fast ebenso weit entfernt wie vor 50 Jahren. Von den Fragen, zu deren Beantwortung der Michelsonversuch dienen sollte, ist noch keine entschieden. Die Forschungsarbeiten sind auf einem toten Punkte angelangt, und man steht vor dem neuen Rätsel: Wie ist es gekommen, daß ihnen der Erfolg versagt blieb?

Es gibt nur einen Weg zur Klarheit: Man muß den ganzen Fragenkomplex wieder aufrollen und kritisch untersuchen. Die Entscheidung liegt nach wir vor beim Experiment. Vor der Wiederaufnahme der Versuche muß aber durch Berichtigung der Theorie und Änderung der Methode eine einwandfreie Grundlage geschaffen werden, damit kein Versagen mehr möglich ist und vor allem die Frage nach der Existenz eines Ätherwindes mit einem klaren „Ja" oder „Nein" beantwortet werden kann.

Mit dem *Michelson schen Interferometer* gelingt es, ein Bündel paralleler einfarbiger Lichtstrahlen so in zwei Strahlbündel zu zerlegen, daß diese in der Richtung der Horizontalkomponente der Erdbewegung und normal zu ihr gleiche Wege hin und zurück beschreiben, sich schließlich wieder gleichlaufend vereinigen und miteinander interferieren.

Die Erdbewegung bewirkt nun, daß das Licht zur Durchlaufung der geometrisch gleichen Wege ungleiche Zeiten braucht. Weiter folgt aus der Wellentheorie, daß das Interferenzstreifenbild eine Verschiebung erfahren muß, wenn das Interferometer in der Horizontalebene um 90° gedreht wird, wobei sich die beiden genannten Richtungen vertauschen.

Der Vorgang läßt zwei verschiedene Auffassungen zu, je nachdem man die Erde oder den Äther als Bezugssystem wählt.

Auf der Erde seien zwei Punkte A und B im Abstande $AB = l$ fixiert, deren Verbindungslinie in die Richtung ihrer Bewegung fällt. Letztere erfolge gegen den ruhenden Äther mit der konstanten Geschwindigkeit v. In der gleichen Richtung pflanze sich von A aus ein Lichtstrahl mit der Geschwindigkeit c fort und werde am Punkte B nach A reflektiert. Die Zeit seines Hinweges sei t_1, die des Rückweges t_2. Sind ferner

$$p = v \cdot t_1, \qquad p' = v \cdot t_2$$

die in den gedachten Zeiten von der Erde zurückgelegten Wege, so folgt:

$$l + p = c \cdot t_1, \qquad l - p' = c \cdot t_2.$$

Hieraus bestimmen sich die Erdwege

$$p = \frac{v \cdot l}{c - v}, \qquad p' = \frac{v \cdot l}{c + v},$$

ferner die Lichtwege

$$l + p = \frac{c \cdot l}{c - v}, \qquad l - p' = \frac{c \cdot l}{c + v}$$

und die Zeiten

$$t_1 = \frac{l}{c - v}, \qquad t_2 = \frac{l}{c + v}.$$

Der Gesamtweg des Lichtes

$$2l \cdot \frac{c^2}{c^2 - v^2}$$

ist um den Betrag

$$2l \cdot \frac{v^2}{c^2 - v^2}$$

größer als die doppelte Distanz $2l$.

Für den mit der Erde bewegten Beobachter ruht die Gerade AB; ihm erscheinen die Lichtwege AB und BA gleich lang, werden aber in verschiedenen Zeiten und folglich mit verschiedenen Geschwindigkeiten $c - v$ und $c + v$ durchlaufen. Er gelangt also zu der Annahme einer Anisotropie der Lichtausbreitung in dem relativ zur Erde bewegten Äther.

Für einen im Äther ruhenden Beobachter ist der Hinweg $l + p$ des Lichtstrahles länger als der Rückweg $l - p'$, beide werden aber mit der

Fig. 1.

Die Figur erläutert den Vorgang unter der willkürlichen Annahme: $l = 140$ cm, $v = 100$ cm/sec, $c = 600$ cm/sec. Die in eine Gerade fallenden Hauptlagen der Strecke AB sind untereinander gezeichnet, dazwischen die Lichtwege. Hierbei ist $p = 28$ cm, $p' = 20$ cm, $l + p = 168$ cm und $l - p' = 120$ cm. Der Gesamtweg des Lichtes ist 288 cm.

gleichen Geschwindigkeit c zurückgelegt. Er findet das Gesetz bestätigt, daß sich das Licht im Äther unabhängig von der Erdbewegung in jeder Richtung mit der gleichen Geschwindigkeit fortpflanzt. — Die Zeiten gelten für beide Beobachter.

Diese einfache Überlegung ist von grundlegender Bedeutung. Sie läßt erkennen, daß der als Ganzes ruhend gedachte Weltäther das einzige wirklich ausgezeichnete Bezugsystem bildet. In diesem Sinne dürfen die auf ihn bezogenen Bewegungen als „absolute" bezeichnet werden.

H. A. Lorentz, dem man die erste eingehende Untersuchung des optischen Vorganges im Interferometer verdankt, ging von der Berechnung der Zeiten aus, die das Licht braucht, um den gleichen Weg l parallel und normal zur horizontalen Erdgeschwindigkeit hin und zurück zu durchlaufen. Aus der Änderung, welche die Differenz dieser Zeiten erfährt, wenn das Interferometer um 90° aus seiner ersten Hauptlage in die zweite gedreht wird, ergab sich für die entsprechende Verschiebung der Interferenzstreifen die bekannte Formel

$$\frac{2l}{\lambda} \cdot \frac{v^2}{c^2},$$

in welcher λ die Wellenlänge bedeutet.

Zur Aufstellung der allgemeinen Formel für den Michelsoneffekt, die für den Fall gilt, wo die Richtung von v mit der des einfallenden Lichtes im Interferometer einen beliebigen Winkel ϑ bildet, ist Lorentz nicht gekommen. Die Form der gesuchten Funktion der Variablen v/c und ϑ, von den Physikern wohl schon vorher vermutet, wurde von A. Righi (1918) angegeben, entbehrte aber bis heute noch der strengen Begründung durch die mathematische Analyse des Strahlenganges im Interferometer.

Daß die Weiterentwicklung der Theorie so lange aufgehalten wurde, lag an dem Mangel einer abgeschlossenen Untersuchung über das Gesetz der Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel. Zwar war dieses Gesetz von M. Abraham im Jahre 1904 gefunden und später durch M. v. Laue, A. Righi und M. Titow auf andere Weise abgeleitet worden, aber einerseits eigneten sich die Formen, in denen es ausgesprochen wurde, wenig für die Anwendung, und andererseits konnte seine grundlegende Bedeutung für das Michelsonproblem nicht klar erkannt werden, solange man an der Methode der Lichtzeiten festhielt. Man unterschätzte vielfach die Einflüsse der Erdbewegung auf die Reflexionsvorgänge im Interferometer und glaubte, sie vernächlässigen zu dürfen, statt sie genauer zu studieren. Hieraus erklären sich die zahlreichen Irrtümer, die sich in der Literatur des Michelsonproblems vorfinden.

Durch die Einführung der Methode der absoluten Lichtwege werden alle Schwierigkeiten mit einem Schlage beseitigt.

Die Gesetze der Reflexion des Lichtes am bewegten Spiegel ergeben sich vollständig und eindeutig aus den Maxwellschen Differentialgleichungen der Elektrodynamik. Für die Theorie des Michelsonversuchs kommt aber wesentlich nur das geometrische Spiegelungsgesetz in Betracht. Dieses läßt sich in der für seine Anwendung unmittelbar geeigneten Form nach unserer Methode der absoluten Lichtwege aus dem Huygensschen Prinzip geometrisch ableiten. Das Ergebnis lautet:

Bewegt sich der ebene Spiegel in beliebiger Richtung, und ist v die Komponente seiner Geschwindigkeit in der Richtung der einfallenden Normalen, so bestimmt sich für einen unter dem Winkel ε einfallenden Lichtstrahl der Reflexionswinkel ϱ aus der Gleichung

$$\operatorname{tg}\varrho = \frac{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)\sin\varepsilon}{\left(1 + \frac{v^2}{c^2}\right)\cos\varepsilon - 2\frac{v}{c}}$$

und der Ablenkungswinkel $\tau = \varrho - \varepsilon$ aus der Gleichung

$$\operatorname{tg}\tau = 2 \cdot \sin\varepsilon \cdot \frac{v}{c} \cdot \frac{1 - \frac{v}{c}\cos\varepsilon}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\varepsilon\right)^2 - \frac{v^2}{c^2}\sin^2\varepsilon}.$$

Für unsere Untersuchung sind namentlich die Ablenkungswinkel wichtig. Bei hinreichend kleinem Werte von v/c vereinfachen sich die Formeln beträchtlich.

Zum Vergleich seien die bereits bekannten äquivalenten Formen des geometrischen Spiegelungsgesetzes angeführt, mit denen die oben gegebenen mathematisch genommen identisch sind. Hiervon kann man sich leicht überzeugen, indem man mittels der bekannten goniometrischen Relationen statt ε und ϱ die halben Winkel einführt (oder umgekehrt). Das Vorzeichen der Geschwindigkeit v in der Richtung der Spiegelnormalen darf willkürlich festgesetzt werden.

M. Abraham fand auf Grund der klassischen Elektrodynamik das Gesetz

$$\frac{1 - \frac{v}{c}\cos\varrho}{\sin\varrho} = \frac{1 + \frac{v}{c}\cos\varepsilon}{\sin\varepsilon}.$$

M. v. Laue ging von der Lorentztransformation aus und erhielt:

$$\frac{\operatorname{tg}\frac{\varrho}{2}}{\operatorname{tg}\frac{\varepsilon}{2}} = \frac{1 - \frac{v}{c}}{1 + \frac{v}{c}}.$$

M. Titow leitete beide Gesetze sowohl aus der klassischen Theorie wie aus der speziellen Relativitätstheorie ab und wies ihre Äquivalenz nach. A. Righi entwickelte die Abrahamsche Formel aus dem Huygensschen Prinzip.

Mit Hilfe dieser Gesetze kann der Verlauf der Lichtstrahlen im Interferometer vollkommen exakt beschrieben werden. Die Untersuchung bezieht sich auf ein Interferometer der bekannten einfachen Konstruktion, wie es von Michelson und Morley bei ihren ersten Versuchen benutzt worden ist. Von Apparaten anderer Art wird später die Rede sein.

Da man es bei der kinematischen Analyse des Strahlenganges mit Gleichungen zu tun hat, die für beliebige Werte der Größen c, $v < c$, l und ϑ gelten, läßt sich seine Feinstruktur an Zahlenbeispielen und maßstäblich gezeichneten Figuren bequem erläutern, indem man statt der in Wirklich-

keit enorm hohen Geschwindigkeiten c und v viel kleinere willkürlich einsetzt und so den optischen Vorgang gewissermaßen unter die Zeitlupe nimmt. Hierbei werden sehr kleine Winkel und Abstände von der Größenordnung der Wellenlängen des Lichtes geometrisch darstellbar, und es zeigen sich Einzelheiten, die bisher verborgen geblieben oder doch in ihrer Bedeutung noch nicht richtig erkannt worden waren.

Erst nachdem für alle gesuchten Größen die streng gültigen Gleichungen aufgestellt sind, wird der Übergang zu den in der Natur vorliegenden Verhältnissen vollzogen, indem man sämtliche Formeln nach steigenden

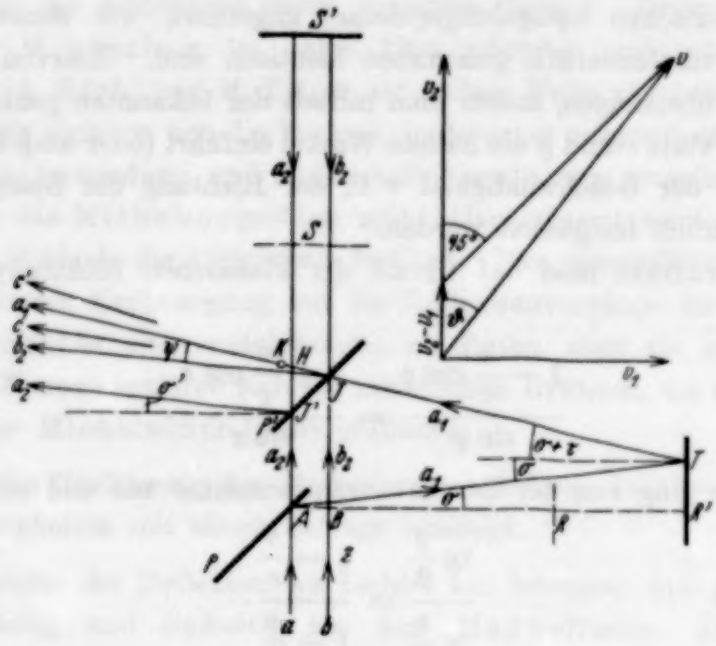


Fig. 2.

Potenzen der sehr kleinen Größe v/c entwickelt und die Glieder von höherer als der zweiten Ordnung systematisch unterdrückt.

Man findet für den Wegunterschied der interferierenden Strahlen den Ausdruck

$$\Delta(\vartheta) = l \cdot \frac{v^2}{c^2} \cdot \cos 2\,\vartheta$$

und damit in kausalem Zusammenhang für den von ihnen gebildeten Interferenzwinkel

$$\psi = \frac{v^2}{c^2} \cdot \cos 2\,\vartheta.$$

Das Hauptergebnis läßt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: Das von der Lichtquelle ausgehende Bündel paralleler einfarbiger Strahlen wird am Halbspiegel in die beiden Bündel der anfangs reflektierten

und der anfangs durchgelassenen Teilstrahlen zerlegt. In diesen Bündeln sind jeweils diejenigen beiden Teilstrahlen a_1 und a_2 einander zugeordnet, die aus demselben Strahle a durch die Spaltung hervorgehen. Diese interferieren aber nicht miteinander, sondern an Stelle eines jeden Strahles a_2 tritt ein paralleler Teilstrahl b_2, der rechts von a_2 im Abstande Δ verläuft. Je zwei Strahlen a_1 und b_2 durchlaufen auf verschiedenen Wegen das Spiegelsystem, treffen mit dem Gangunterschied Δ in dem Interferenzpunkte J zusammen und laufen schließlich unter dem Interferenzwinkel ψ gegeneinander geneigt zum Fernrohr.

Auch die Entstehung des Interferenzstreifenbildes und seiner Verschiebung ist völlig klargestellt.

Einem in absolutem Maße gemessenen Gangunterschied Δ der interferierenden Strahlenbündel entspricht, bezogen auf die für $\Delta = 0$ ($\vartheta = 45^0$) eingenommene Lage, eine Streifenverschiebung um

$$\Delta = \frac{l}{\lambda} \cdot \frac{v^2}{c^2} \cdot \cos 2\,\vartheta$$

Streifenbreiten. Sie erfolgt nach der Seite des voraneilenden Strahles. Die Streifenbreite (Streifendistanz) ist

$$n = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\psi}{2}}.$$

Die berichtigte Theorie läßt erkennen, daß bei sämtlichen Wiederholungen des Michelsonexperiments Fehler in der Versuchsanordnung gemacht worden sind.

Zunächst muß festgestellt werden, daß alle die Apparate, welche in der Absicht, die Genauigkeit durch Verlängerung der Lichtwege zu erhöhen, unter Verwendung von mehr als zwei Spiegeln auf mehrfach wiederholte Reflexion umgestellt wurden, zur Messung des vermuteten Effektes vollkommen ungeeignet sind. In der Tat beruht ihre Konstruktion auf Annahmen, die den Gesetzen der Reflexion des Lichtes an bewegten Spiegeln widersprechen, insbesondere auf dem Prinzip der Umkehrbarkeit der Strahlenwege, welches im bewegten System seine Gültigkeit verliert. Die hieraus notwendig entspringenden groben Beobachtungsfehler blieben nur deshalb aus, weil alle Versuche unter äußeren Bedingungen angestellt wurden, die das Auftreten eines Ätherwindes im Versuchsapparat nahezu vollständig verhindern mußten.

Bei künftigen Versuchen darf daher nur das schon der Theorie zugrunde gelegte ideale Interferometer in der einfachen Form zur Anwendung ge-

langen, die ihm Michelson ursprünglich gegeben hatte. Immerhin sind zur Durchführung exakter Messungen noch einige Änderungen des Instruments und der Beobachtungsmethode nötig, die sich aus der genauen Kenntnis des Strahlenganges von selbst ergeben.

Die Nullstellung des Interferometers, welche dem Winkel $\vartheta = 45^0$ entspricht, ist dadurch ausgezeichnet, daß die Erdbewegung parallel zum Halbspiegel erfolgt und der Strahlengang sich genau so gestaltet wie bei relativer Ruhe des Apparates gegen den Äther. Demnach wird der Gangunterschied Δ und der Interferenzwinkel ψ gleich Null, die austretenden Strahlen überdecken sich ohne Phasendifferenz, und an Stelle des Streifenbildes zeigt sich ein homogener Lichtstreifen im Beobachtungsfernrohr.

Die Aufsuchung der Nullstellung des Interferometers dient zur Bestimmung des Azimuts der Bewegungsrichtung der Erde und als Grundlage für die Messung der Stellungswinkel ϑ sowie für die Justierung des Apparates.

Der zu messende Effekt $\Delta(\vartheta)$ ist die zum Winkel ϑ gehörige Verschiebung der Mittellinie des Streifenbildes gegen seine Nullstellung, die der des Interferometers entspricht. Die Streifenverschiebungen sind als Größen zweiter Ordnung nur im Fernrohr erkennbar und werden nach Streifenbreiten gemessen.

Die Messung einer Verschiebung des Streifenbildes erfordert nach dem bisher geübten Verfahren die Vergleichung zweier auf das Fadenkreuz bezogener Lagen seiner Mittellinie, die zu zwei verschiedenen Stellungen des Apparates gehören. Diese Vergleichung läßt sich aber nur dann exakt durchführen, wenn beide Positionen bei ein und derselben Einstellung des Fernrohres beobachtet werden können. Letzteres trifft in der Praxis nicht zu. Die Einstellung des Fernrohrs muß sich nach der Lage des Interferenzpunktes J und der Richtung der Halbierungslinie c des Interferenzwinkels ψ im Apparat richten. Beide ändern sich aber mit dem Stellungswinkel ϑ, und zwar um Größen erster Ordnung, die keinesfalls unberücksichtigt bleiben dürfen. Demnach ist nach jeder Drehung des Interferometers eine Neueinstellung des Fernrohrs unerläßlich.

Hieraus erklärt sich die auffallende Ungenauigkeit aller bei den bisherigen Versuchen erzielten Ergebnisse.

Zwischen zwei zusammengehörigen Beobachtungen der Lage des Streifenbildes darf keine Drehung des Apparates erfolgen. Man darf auch nicht laufende Beobachtungen in der Weise ausführen, daß man das Interferometer in eine gleichmäßige langsame Umdrehung versetzt und die Streifenverschiebungen in gewissen Zeitintervallen registriert, oder das

Phänomen fortlaufend auf einen Film photographiert, der nachträglich ausgemessen werden kann.

Um zu einer brauchbaren Beobachtungsmethode zu gelangen, muß man von der Zuordnung der aus dem Spiegelsystem austretenden horizontalen Lichtstrahlen zu den im Fernrohr beobachtbaren vertikalen Linien ausgehen. Das von der Lichtquelle kommende parallelisierte Lichtbündel trete durch einen schmalen geradlinig begrenzten senkrechten Spalt ein. Statt des von einem Teilstrahlbündel erzeugten Lichtstreifens beobachte man dessen Mittellinie, die einem einzelnen Lichtstrahl entspricht.

Die austretenden Strahlen a_1 und b_2 bilden am Scheitel J den Winkel ψ. Seine Halbierungslinie c würde der Nullstellung der Mittellinie des Streifenbildes entsprechen; diese ist aber nicht beobachtbar. Wird dagegen c um den Winkel ψ in die Lage c' gedreht, so entspricht c' der Mittellinie des um Δ verschobenen Streifenbildes. Diese ist bei jeder gegebenen Orientierung des Interferometers feststellbar. Der Strahl a_1 bildet nun mit c und folglich auch mit c' den Winkel $\frac{1}{2}\psi$. Die dem Strahle a_1 entsprechende Linie kann fixiert werden, wenn man durch eine in den Weg des zweiten Teilstrahlbündels zu stellende Blende dieses ganz ausschaltet. Der Abstand der beiden zu c' und a_1 gehörigen Linien kann nach Streifenbreiten gemessen werden und liefert nach Verdopplung den gesuchten Effekt $\Delta(\vartheta)$.

Demnach ist die Frage nach einem einwandfreien Meßverfahren im Prinzip beantwortet. Es kommen nur Einzelmessungen in Frage, die möglichst gleichmäßig auf die verschiedenen Tages- und Jahreszeiten zu verteilen sind. Sie müssen wenigstens den Zeitraum eines Jahres umspannen; auch ist es notwendig, die Beobachtungen an verschiedenen Orten der Erde anzustellen.

Zu jeder Beobachtung gehört die Angabe des Datums, der Sternzeit Θ und des Stellungswinkels ϑ. Gesucht wird die Richtung und Größe der horizontalen Ätherwindgeschwindigkeit v. Der Azimut A der Richtung ergibt sich aus der Nullstellung des Interferometers und hängt mit dem Azimut A_0 des Apparates (d. h. der Richtung der einfallenden Strahlen) durch die Gleichung

$$\mathsf{A} = \mathsf{A}_0 + 45^0$$

zusammen. Aus der gemessenen Streifenverschiebung Δ ergibt sich die Geschwindigkeit v nach der Formel

$$v = c \cdot \sqrt{\frac{\lambda \cdot \Delta}{l \cdot \cos 2\vartheta}}.$$

Liegt für einen bestimmten Beobachtungsort eine genügende Anzahl von Messungen vor, so sind sie nach verschiedenen Gesichtspunkten zu

ordnen, um die Abhängigkeit der wichtigsten Größen voneinander durch Kurven darzustellen und die Ergebnisse in bezug auf ihre Übereinstimmung unter sich und mit der astronomischen Theorie der Erdbewegung zu prüfen.

Größe und Richtung der absoluten Geschwindigkeit V der Erde ändern sich im Laufe eines Sterntages nur unmerklich wenig. Dagegen variiert die Ätherwindgeschwindigkeit v infolge der Erdrotation mit der Sternzeit. Man wird zweckmäßig zuerst die an verschiedenen Tagen zur gleichen Sternzeit, aber für verschiedene Werte ϑ gemessenen Streifenverschiebungen Δ in einem Diagramm $\Delta(\vartheta)$ zusammenstellen, welches nach dem theoretisch gefundenen Gesetz eine Wellenlinie mit der Periode 180^0 zeigen muß. Hierauf sind aus den Versuchsreihen eines größeren Zeitabschnitts (Monats) die der gleichen Sternzeit Θ entsprechenden Mittelwerte von V und A zu berechnen, um sowohl die Geschwindigkeit wie den Azimut ihrer Richtung als Funktion von Θ darzustellen. Hierbei müssen sich Wellenlinien mit einer Periode von 24 Stunden ergeben. Maximum und Minimum von $V(\Theta)$ müssen je einem Vorzeichenwechsel von $\mathsf{A}(\Theta)$ entsprechen. Es ist wahrscheinlich, daß sich bei der Vergleichung der für verschiedene Jahreszeiten gefundenen Ergebnisse noch eine Variation mit Jahresperiode herausstellt, die auf die orbitale Bewegung der Erde zurückzuführen ist.

Die zur Bestimmung des Apex der kosmischen Erdbewegung dienenden trigonometrischen Gleichungen sind bekannt.

Die Hemmnisse, die sich in Gestalt gewisser theoretischer Vorurteile und methodischer Fehlgriffe den Bemühungen um die Lösung des Michelsonproblems entgegenstellten, wären wahrscheinlich längst überwunden, wenn sich nicht zu ihnen noch der Mangel an einer einwandfreien Ättertheorie gesellt hätte.

Michelson und seine Mitarbeiter folgten in ihrer Auffassung von der Natur des Äthers im wesentlichen den Ideen Fresnels, der die folgenden beiden Annahmen eingeführt hatte:

Der Äther verharrt in Ruhe. — Der in einem bewegten durchsichtigen Medium enthaltene Äther wird teilweise mitgeführt, und zwar ist die ihm erteilte Geschwindigkeit in dem Verhältnis $1 - 1/n^2$ kleiner als die des Mediums, wenn n dessen Brechungsquotienten bezeichnet.

Durch die zweite Hypothese, die in dem berühmten Versuch von Fizeau und in weiteren Versuchen von Michelson und Morley über die Geschwindigkeit des Lichtes in bewegten Medien ihre Bestätigung fand, wird die erste teilweise aufgehoben. Man muß zugeben, daß im Äther Strömungen stattfinden und darf ihn deshalb nicht als einen starren Körper

betrachten. Man wird vielmehr den Äther mit Rücksicht darauf, daß in ihm nur transversale Wellen, aber weder longitudinale Wellen noch Wirbelbewegungen auftreten, als eine inkompressible Flüssigkeit ohne innere Reibung ansehen müssen.

Aus der ersten Hypothese würde man, solange nicht neue einschränkende Aussagen über sein Verhalten gegen die bewegte Materie hinzutreten, schließen müssen, daß der Äther auch in bewegten Körpern ruht, oder anders ausgedrückt, daß diese sich in ihm bewegen können, ohne die geringste Störung hervorzurufen. Diese Folgerung ist tatsächlich gezogen worden. Über ihre Berechtigung kann schließlich nur die Erfahrung entscheiden, und es ist beachtenswert, daß Michelson selbst seinen Interferenzversuch als die experimentelle Probe auf ihre Richtigkeit bezeichnet hat. Das bisherige negative Ergebnis seiner Versuche scheint aber gerade das Gegenteil zu beweisen.

Man entnimmt dem Gesagten, daß die Fresnelschen Hypothesen zwar wertvolle Beiträge zu einer Äthertheorie bilden, aber in wichtigen Punkten ergänzt und abgeändert werden müssen.

An Stelle der ersten Annahme wird folgende vorgeschlagen:

Der Äther ist eine inkompressible, reibungslose Flüssigkeit, die im materiefreien Raume in stationärem Ruhezustand verharrt.

Hierzu treten ergänzend die Voraussetzungen:

Äther und Materie zusammen erfüllen lückenlos den Weltraum. In materiellen Körpern erfüllt der Äther alle Zwischenräume der letzten Teile der Materie.

Der Äther kann aus dem Zustand der Ruhe nur in den der Bewegung übergehen, sobald er mit einem bewegten materiellen Körper in Wechselwirkung tritt.

Was die zweite Fresnelsche Annahme betrifft, nach welcher der Äther von einem bewegten materiellen Medium mehr oder weniger mitgeführt wird, so spricht die Erfahrung dafür, daß sie auf den Innenäther aller materiellen Körper (gleichviel ob durchsichtig oder nicht) auszudehnen ist. Das Mitführungsgesetz läßt sich freilich nur für homogene durchsichtige Medien in der exakten Fresnelschen Form aussprechen.

Daß der Äther jeden bewegten Körper durchströmen kann, wenn er dazu gezwungen wird, steht außer Zweifel; ob er ihn aber tatsächlich durchströmt, wird von den vorliegenden Umständen abhängen. Solange für den Außenäther die Möglichkeit besteht, dem Körper auszuweichen, wird er ihn umströmen und den von ihm eingeschlossenen Äther nicht

verdrängen. Für den Innenäther des Körpers tritt dann vollständige Mitführung ein.

Wendet man diese Überlegung auf den Erdkörper an, so gelangt man zu einer Beurteilung der mit dem Michelsonversuch gemachten Erfahrungen, die von ihrer bisherigen Interpretation total verschieden ist.

Den äußeren Versuchsbedingungen ist nicht genügende Beachtung geschenkt worden. Man hat die Experimente in einem geschlossenen Raume ausgeführt; man hat das Interferometer mit einem Gehäuse zugedeckt oder mit einem Thermostaten umgeben, jedenfalls aber nicht mit einem offenen Apparat operiert. Es ist sehr wohl denkbar, daß der beobachtete Effekt nur deshalb Null war, weil derartige Vorrichtungen den Eintritt des Ätherwindes in den Raum des Strahlenganges verhindern mußten. Nur wenn die Abdichtung des Apparates gegen den Außenäther keine vollkommene war, wie dies auf dem Mount Wilson der Fall gewesen sein mag, konnte allenfalls ein noch eben merklicher Effekt auftreten.

Es ist daher notwendig, daß künftige Versuche, mit einem unbedeckten Interferometer in einem offenen und (zur Vermeidung von Störungen infolge der unregelmäßigen Beschaffenheit der Erdoberfläche) genügend hoch und frei gelegenen Raume ausgeführt und an verschiedenen Orten wiederholt werden.

Erst wenn sich auch dann noch ein unverkennbarer Nulleffekt einstellt, darf man die Existenz eines Ätherwindes endgültig verneinen und die Bestätigung der Relativitätstheorie durch den Michelsonversuch feststellen.

Zeigt sich aber, wie es die Theorie erwarten läßt, ein positiver Effekt, so ist die Relativitätstheorie nicht nur als entbehrlich, sondern als widerlegt zu betrachten.

In diesem Falle müssen die Versuche nach dem berichtigten Verfahren systematisch fortgesetzt werden. Durch die abgeänderte Theorie des ruhenden Äthers sind aber alle Voraussetzungen für die vollständige Lösung des Michelsonproblems erfüllt.

Die Relativbewegung zwischen Erde und Äther stellt sich, makroskopisch von der Erde aus beurteilt, als eine stationäre, wirbelfreie Strömung dar, die ein Geschwindigkeitspotential besitzt.

Für den Fall, daß man sich die Erde als ruhende Kugel denkt, ist das Geschwindigkeitspotential bereits von Dirichlet (1852) angegeben worden. Es findet sich auch bei Lorentz, der es benutzte, um zu zeigen, daß die von Stokes zur Erklärung der Aberration eingeführten Annahmen der Mitführung des Äthers an der Erdoberfläche und der Existenz eines

Geschwindigkeitspotentials sich mit der Inkompressibilität des Äthers nicht vereinen lassen.

Der Verlauf der Ätherwindströmung auf der ruhend gedachten Erdoberfläche läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Der in die Richtung der absoluten Erdbewegung fallende Kugeldurchmesser bestimmt auf der Oberfläche zwei Punkte, die als Pol und Gegenpol des Ätherwindes bezeichnet werden mögen. Die Strömung erfolgt längs der Hauptkreise, die diese beiden Pole verbinden. Sie besitzt an der Erdoberfläche nur eine tangentiale Geschwindigkeit; die normale Geschwindigkeitskomponente ist Null. Bezeichnet V die absolute Geschwindigkeit der Erde und ω die sphärische Distanz des Beobachtungsortes vom Ätherwindpol, so ist die Ätherwindgeschwindigkeit gegeben durch $\frac{3}{2} V \cdot \sin \omega$. Sie beginnt am Pole mit dem Werte Null, erreicht auf dem Ätherwindäquator ihren größten Wert $\frac{3}{2} V$ und sinkt nach dem Gegenpol zu wieder auf Null herab.

Der die Ätherwindpole bestimmende Erddurchmesser ändert seine absolute Richtung im Laufe eines Sterntages nur unmerklich wenig. Dagegen beschreibt der Ätherwindpol selbst auf der rotierenden Erde einen Breitenkreis in dem ihrer Drehung entgegengesetzten Sinne. Hieraus folgt, daß die an einem bestimmten Orte beobachtete Ätherwindgeschwindigkeit nicht nur, wie schon bekannt, in ihrer Richtung, sondern auch in ihrem Betrage einer täglichen Veränderung unterworfen ist.

Zur Methodik des Ramaneffektes.

Von **P. Grassmann** in München.

(Eingegangen am 28. August 1931.)

Es wird eine Anordnung zur Untersuchung des Ramanspektrums von Flüssigkeiten von etwa 0,1 cm^3 angegeben.

Ein Nachteil der bisherigen Ramanmethodik ist das Erfordernis genügend großer Substanzmengen. Wood[1]) und Dadieu[2]) haben Methoden angegeben, um einige Kubikzentimeter einer Flüssigkeit zu untersuchen. Seltene Substanzen stehen häufig nur in wesentlich geringeren Mengen zur Verfügung. Ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Gerlach probiert, ob man durch geeignete optische Hilfsmittel auch mit kleineren Mengen auskommen kann. Das ist in der Tat möglich.

Nutzt man nämlich, wie es ja auch bei den beiden oben genannten Anordnungen geschieht, die Totalreflexion an den Wänden des Glasrohres aus und sieht man von Verlusten durch Absorption, mangelhafte Totalreflexion usw. ab, so gelangt alles Licht, das unter nicht zu großem Winkel mit der Rohrachse gestreut wird, zu einer der beiden Abschlußplatten des Rohres. Da nun bei Verringerung des Rohrquerschnittes die gesamte gestreute Lichtmenge im gleichen Verhältnis wie die Fläche der Abschlußplatte abnimmt, so bleibt die Flächenhelligkeit auf dieser dieselbe und mithin bleibt auch die in den Spektrographen gelangende Lichtmenge konstant. So gelang es denn auch gut mit einer Kapillare von 1,5 bis 1,6 mm Durchmesser und 4 cm Länge, also mit etwa 120 mm^3 Inhalt die Ramanspektra von Flüssigkeiten aufzunehmen.

Eine gut ausgezogene, möglichst dünnwandige Kapillare wurde an dem einen Ende sauber abgeschnitten. Dann wird auf einem Stückchen Retortenkohle ein kleiner Splitter eines Deckgläschens bis zum Beginn des Erweichens erhitzt und das Ende der Kapillare daraufgedrückt, so daß das Glassplitterchen die Kapillare dicht und möglichst senkrecht abschließt. Dann wird durch eine haarfeine Pipette die Flüssigkeit in das

---

[1]) R. W. Wood, Phys. Rev. **36**, 1421, 1929.
[2]) A. Dadieu, Wiener Ber. **139**, 629, 1930.

Röhrchen gefüllt und das andere Ende zugeschmolzen. Die Kapillare wird nun neben eine horizontale Hg-Lampe gestellt (eventuell unter Verwendung von Filtern und Spiegeln, wie allgemein üblich), so daß das durch das aufgeschmolzene Deckgläschen gebildete Fenster unmittelbar vor den Spektrographenspalt zu stehen kommt. Es ist nicht notwendig, die Kapillare sehr genau auf die Achse des Spektrographen einzujustieren, jedoch muß sie peinlich rein und der Abschluß durch das Deckgläschen gut gelungen sein.

München, Physikalisches Institut der Universität.

Die Winkelverteilung der Intensität von Ramanlinien.

Von **D. P. Ray-Chaudhuri** in Calcutta.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juni 1931.)

Die Winkelverteilung der Intensität für die Ramanlinien 4215, 4555, 4617 des Benzols wird für die Winkel zwischen 15 und 145° untersucht. Es zeigt sich, daß die Verteilung dem $1 + \cos^2\Theta$-Gesetz innerhalb der Grenze der Versuchsfehler folgt.

Wie Rayleigh aus der elektromagnetischen Theorie des Lichtes abgeleitet hat, ändert sich die Intensität der von einem durchsichtigen Medium gestreuten Strahlung mit der vierten Potenz der Frequenz des einfallenden Lichtes und ist außerdem proportional $1 + \cos^2\Theta$, wo Θ den Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl bedeutet. Die Anisotropie der Moleküle, die die Polarisation des gestreuten Lichtes beeinflußt, hat auf seine Intensität nur wenig Einfluß. Diese Beobachtungen haben sich im Falle klassischer Streuung bewährt. Ornstein, Daure u. a. haben das ν^4-Gesetz auch auf den Fall der Streuung verschobener Frequenzen ausgedehnt und haben es innerhalb derselben Grenzen wie im klassischen Falle gültig gefunden, daß es nämlich überall gilt, außer in der Nachbarschaft von Absorptionslinien. Die Frage der Polarisation haben Daure und andere untersucht. Der Vollständigkeit wegen erschien es wünschenswert, auch die Abhängigkeit der Intensität vom Einfallswinkel zu untersuchen; zu diesem Zwecke wurde die vorliegende Untersuchung begonnen. Der Versuch wurde mit Benzol als streuender Substanz durchgeführt und die Winkelverteilung der Intensität der Linien 4215, 4555 und 4617 untersucht.

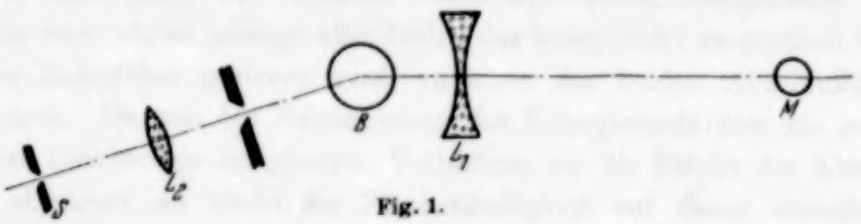


Fig. 1.

Benutzt wurde ein Hilgerscher ganz aus Metall bestehender Quarzspektrograph, während als Lichtquelle eine Quarz-Quecksilber-Vakuumlampe diente, die mit einem Strom von 3,2 Amp. betrieben wurde. Die Anordnung ist in der folgenden Fig. 1 schematisch wiedergegeben.

B ist ein dünnwandiges Rohr aus Jenaer Glas von etwa 2,5 cm Durchmesser, dessen Achse senkrecht zur Spektrographenachse justiert ist und das Benzol enthält. M ist die Quecksilber-Vakuumlampe, die senkrecht gestellt ist und sich auf einem um die Achse von B drehbaren Tisch befindet, wobei diese Achse fest stehen bleibt. Die Linse L_1 und die eine Oberfläche der Röhre B bilden ein System, in dessen Brennpunkt M gebracht ist. Die Breite des einfallenden Strahles war größer als der Durchmesser der Röhre B. Die Achsen von B und M befanden sich in der vertikalen Ebene, die symmetrisch durch die Linse L_1 geht. Diese Anordnung mußte so gut einjustiert sein, daß bei einer Drehung des Tisches, der sowohl L_1 als auch M trug, immer derselbe Teil des einfallenden Strahles auf die Röhre B fiel. L_2 war eine zweite Linse, die die Streuquelle auf den Spalt S abbildete; sie war so durch Blenden begrenzt, daß nur Licht von einem kleinen Teil von B auf S fallen konnte. Dieser Spalt und die Linse befanden sich in einem geschlossenen Metallkasten, der innen schwarz mattiert war. Hinter B befanden sich mattschwarze Schirme, um alles Licht zu absorbieren, das auf irgend einem anderen Wege in den Spektrograph gelangte. Es blieb aber immer noch die Möglichkeit bestehen, daß ein gewisser Betrag einfallenden Lichtes durch Reflexion an der inneren Oberfläche von B hineingelangte. Jede Aufnahme dauerte 20 Stunden, und es mußte große Vorsicht darauf verwendet werden, daß kein diffuses Licht in den Spektrograph gelangte. Auf jede Platte wurden zwei Spektrogramme aufgenommen, die zwei verschiedenen Einfallswinkeln entsprachen, während zwei aufeinanderfolgende Platten ein Spektrogramm mit gleichem Winkel gemeinsam hatten. Um die Symmetrie der Intensitätsverteilung um 90^0 zu prüfen, wurden Ablesungen mit dem allen Platten gemeinsamen 90^0-Spektrogramm gemacht. Das andere Spektrogramm auf jeder Platte entsprach den Werten $\Theta = 90^0 \pm \alpha$, wo α verschiedene Werte erhielt. Die zu einer gegebenen Zeit zur Aufnahme nicht benutzten Teile der photographischen Platte waren mit schwarzem Papier abgedeckt. Dies war nötig, um einen klaren Hintergrund zu erhalten.

Zunächst[1]) wurde der Verlauf der Schwärzungs-Intensitätskurven für die besprochenen Linien und auch für die Quecksilberlinie 4358 für die zur Verwendung kommenden Platten (Golden Isozenith von Ilford & Co.) untersucht. Dazu wurde eine Standard-Wolframfadenlampe benutzt und die Intensitäten dadurch variiert, daß die Spaltbreite des Spektrographen verändert wurde. Die Schwärzung der photographischen Bilder

[1]) Wegen Einzelheiten der Methode vgl. H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

wurde vermittels eines Mollschen Registrierphotometers gemessen, das dem Laboratorium von Sir C. V. Raman gehört. Es zeigte sich, daß die Schwärzungs-Intensitätskurven einander parallel sind. Bei den Intensitätsmessungen der verschobenen Linien wurde die Quecksilberlinie 4358 dazu benutzt, auf jeder Platte eine Schwärzungs-Intensitätskurve herzustellen, mit der die verschobenen Linien verglichen wurden. Zur Herstellung der Intensitätsmarken für die Linie 4358 wurde die Intensität der Lichtquelle durch einen streuenden Schirm so vermindert, daß eine Belichtung von 15 Minuten Dauer notwendig war, um die verlangte Schwärzung der photographischen Platte zu liefern. Die Spaltbreite war zwischen zwei und vier Hundertstel Millimetern veränderlich. Unter diesen Bedingungen ergab sich für die gegen den Logarithmus der Intensität aufgetragene Schwärzung eine gerade Linie. Die Belichtungszeiten der zu vergleichenden Linien verhalten sich hier wie 1 : 80. Eine unveröffentlichte Arbeit von S. C. Sircar zeigt, daß für diese Platten (Golden Isozenith) ein Verhältnis von 1 : 200 noch zulässig ist.

Es war noch eine Korrektion für mangelnde Parallelität des einfallenden Strahles anzubringen, die durch die endlichen Dimensionen der Lichtquelle und die Krümmung des Rohres B bedingt ist. Messungen der wirklichen Dimensionen, denen die geometrische Konstruktion des Strahlenweges folgte, lieferte für die Konvergenz der einfallenden Strahlung ungefähr 15°. Beim Anbringen dieser Korrektion wird nun nicht mehr angenommen, daß sich die Intensität mit dem Quadrat des Kosinus des Mittelwertes des Einfallswinkels ändert, sondern mit dem Mittelwert der Fläche pro Grad um den Mittelwert des Einfallswinkels der $\Theta, 1 + \cos^2\Theta$-Kurve zwischen den Grenzwerten für den Einfallswinkel der äußersten Strahlen. Es zeigt sich aus der theoretischen $\Theta, \cos^2\Theta$-Kurve, daß die so korrigierten Intensitätswerte nicht viel von den Werten abweichen, die aus dem mittleren Einfallswinkel für das Winkelgebiet zwischen 20 bis 80° und 100 bis 160° berechnet sind.

Alle untersuchten Linien weisen dieselbe Intensitätsverteilung auf. Die folgende Tabelle und Fig. 2 sind unter Benutzung der Ergebnisse für alle drei Linien entstanden.

Aus der Figur ergibt sich, daß die Intensität sich innerhalb der Grenze der Versuchsfehler mit $1 + \cos^2\Theta$ ändert. Der Beobachtungsbereich war auf die Werte zwischen 17 und 145° beschränkt. Für kleinere Einfallswinkel gelangte der direkte Strahl in den Spektrograph, während es infolge der Konstruktion des Spektrographen unmöglich war, mit der getroffenen Anordnung über 145° hinauszugehen.

Tabelle 1.

ϑ	Relative Intensitäten		ϑ	Relative Intensitäten	
	berechnet	beobachtet		berechnet	beobachtet
17° 40′	1,91	1,79	110° 19′	1,12	1,10
34 51	1,67	1,58	122 22	1,29	1,24
48 3	1,45	1,49	123 48	1,29	1,25
56 30	1,30	1,36	131 38	1,44	1,41
58 13	1,28	1,32	135 35	1,51	1,42
69 59	1,12	1,15	144 29	1,66	1,61
90 0	1,00	1,00			

Um den Einfluß der Strahlendivergenz zu vermindern, wurde die Methode verändert. Es wurden Hohlprismen mit verschiedenen brechenden Winkeln mit zwei Glasflächen hergestellt und so in der Spektrographenachse aufgestellt, daß die dem Spektrographen zugewandte Fläche

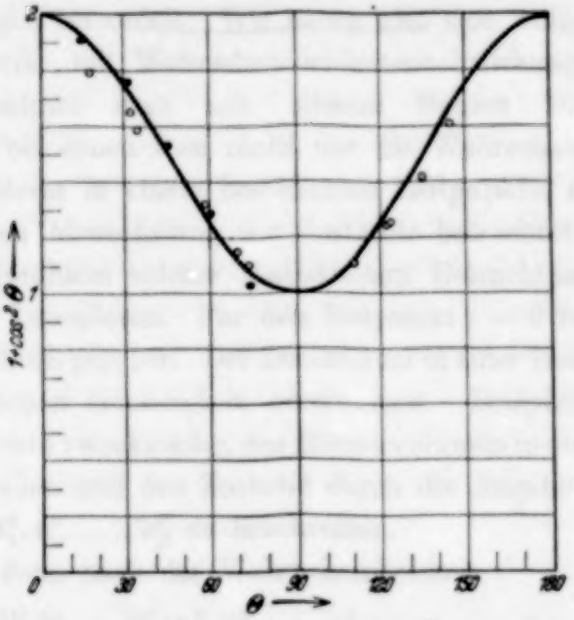


Fig. 2.

auf dieser Achse senkrecht stand. Die Lampe wurde so angebracht, daß ihr Licht senkrecht auf die andere Prismenfläche fiel, nachdem es durch eine Kondensatorlinse parallel gemacht war. Große Sorgfalt wurde darauf verwendet, daß die Länge der belichteten Flüssigkeitssäule jedesmal dieselbe war. Die Divergenz des einfallenden Strahles wurde in diesem Falle als unterhalb 5° liegend geschätzt und es wurde keine Korrektion angebracht. Diese Messungen sind in der Figur markiert. Die beiden Ergebnisse stimmen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler überein.

Die Quecksilber-Vakuumlampe wurde mit einer 220 Volt-Kraftstromleitung betrieben. Die Schwankungen der Klemmspannung waren sehr gering. Im Verlauf der Untersuchungen brannte die Lampe insgesamt etwa 1000 Stunden. Es wurde nicht festgestellt, inwieweit hierdurch die Intensität beeinflußt wurde. Sie verbrauchte immer 3,2 Amp. und die Aufnahmen wurden gemacht, wenn sie stabil geworden war.

Mein bester Dank gebührt Herrn Professor D. M. Bose für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit und Herrn S. C. Sircar für viele fördernde Diskussionen.

Calcutta, Ghosh Laboratory of Physics, University College of Science.

Zur Kinetik der Schwankungen.

Von **M. Leontowitsch** in Moskau.

(Eingegangen am 30. Juli 1931.)

1. Es wird ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit einer Konzentrationsverteilung in einer Lösung bei einer bestimmten Anfangsverteilung gegeben. — 2. Es wird eine Methode für die Bestimmung des Schwankungsspektrums, d. h. die Bestimmung der statistischen Mittelwerte der Quadrate der Koeffizienten der raumzeitlichen Fourierentwicklung der Schwankungen mitgeteilt. Die Methode wird auf die Konzentrationsschwankungen und Dichteschwankungen in Flüssigkeiten angewandt. Die Folgerungen der Theorie, welche die Feinstruktur der Linien des Streuspektrums betreffen, werden im Zusammenhang mit den vorliegenden Versuchsergebnissen diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit ist die Frage nach der zeitlichen Änderung der Schwankungen behandelt. Wir haben also eine Aufgabe aus dem Gebiete der Statistik „mit Wahrscheinlichkeitsnachwirkung" vor uns. Bekanntlich bezeichnet man mit diesem Namen solche statistische Betrachtungen, bei denen man nicht nur die Wahrscheinlichkeit des Zustandes des Systems in einem bestimmten Zeitpunkte, sondern auch die Art der zeitlichen Abwechslung der Zustände betrachtet.

Das Grundproblem solcher statistischen Betrachtungen können wir folgendermaßen formulieren. Für den Zeitpunkt $t = 0$ ist ein bestimmter Zustand des Systems gegeben. Der Zustand sei in einer bestimmten Hinsicht mit einer gegebenen Genauigkeit beschrieben. Beispielsweise ist es bei manchen Problemen zweckmäßig, das Körpervolumen in eine große Anzahl Z von Zellen zu teilen und den Zustand durch die Angabe der Teilchenzahl in jeder Zelle $n_1^0, n_2^0, \ldots, n_Z^0$ zu beschreiben.

Man fragt dann nach der Wahrscheinlichkeit

$$W(t) = W(n_1^0, n_2^0, \ldots, n_Z^0, n_1, n_2, \ldots, n_Z, t)$$

eines beliebigen (z. B. durch die Teilchenzahlen $n_1, n_2, \ldots, n_Z$ gegebenen) Zustandes zu einer gegebenen Zeit. Für $t = 0$ ist $W(t)$ nur für $n_a = n_a^0$ von Null verschieden. Für $t = \infty$ geht $W(t)$ in die gewöhnliche Zustandswahrscheinlichkeit $W(\infty)$ über, die ohne Hinsicht auf irgend einen Anfangszustand definiert wird.

Kennen wir diese Wahrscheinlichkeit $W(t)$ als Funktion der Zeit, so können wir jede im Rahmen einer statistischen Theorie sinnvolle Frage beantworten. Insbesondere können wir den statistischen Mittelwert von jedem den Zustand unseres Systems bestimmenden Parameter (z. B. der

Teilchenzahl n_a) für jeden Zeitpunkt und für einen gegebenen Anfangszustand finden. Die Integrale der makroskopischen Gleichungen geben uns gerade solche Mittelwerte; und nur diese Mittelwerte können wir mittels dieser Gleichungen überhaupt bekommen. Für eine Lösung z. B. ist die mittlere Verteilung der Molekeln der gelösten Substanz (bei einer gegebenen Anfangsverteilung) durch das entsprechende Integral der Differentialgleichung der Diffusion gegeben. Für Flüssigkeiten ist die mittlere Dichteverteilung durch das Integral der hydrodynamischen Gleichungen geliefert. Für Gase, und dabei bei einer sehr allgemeinen Problemstellung, sind — wenn man den Zustand nicht nur durch die Raumverteilung, sondern auch durch die Verteilung nach den Geschwindigkeiten bestimmt — diese Mittelwerte durch die Lösungen der sogenannten „Grundgleichung der kinetischen Gastheorie" gegeben.

Das Problem der Ermittlung der Wahrscheinlichkeit $W(t)$ wurde von Smoluchowski[1]) gestellt und für kolloidale Lösungen behandelt.

Im ersten Teil dieser Arbeit gebe ich einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit $W(t)$ für (insbesondere kolloidale) Lösungen. Die hier mitgeteilte Behandlung des Problems ist in einigen Hinsichten allgemeiner als die von Smoluchowski gegebene. Mir ist es nicht gelungen, für andere komplizierte Fälle (Flüssigkeiten, Gase) die Frage mit dieser Vollständigkeit — bis auf die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit $W(t)$ — zu beantworten. Man kann aber die Kinetik der Schwankungen in anderer Weise auffassen, und dann gelingt es, eine allgemeine Lösung des Problems zu geben, und zwar in einer Form, die den Anwendungen auf gewisse Fragen der Lichtzerstreuung gut angepaßt ist. Wir können nämlich die Abweichung der uns interessierenden Größe (Konzentration, Dichte, Temperatur usw.) von ihrem Mittelwert in eine Fouriersche Reihe nach der Zeit (für eine bestimmte Zeitstrecke T) und nach den Raumkoordinaten (für den ganzen mit unseren Körpern gefüllten Raum) entwickeln. Mittels solcher Entwicklung werden die Schwankungen als „Superposition von Wellen" dargestellt, ähnlich wie es für die Dichteschwankungen in einem festen Körper nach der Debyeschen Theorie der Fall ist.

Ich zeige nämlich, wie die statistischen Mittelwerte von Quadraten der Koeffizienten dieser Fourierschen Entwicklung gefunden werden können.

---

[1]) 1. Studien der Molekularstatistik von Emulsionen und deren Zusammenhang mit der Brownschen Bewegung. 2. Molekulartheoretische Studien über Umkehr thermodynamisch irreversibler Vorgänge und über Wiederkehr abnormaler Zustände. Ostwalds Klass. Nr. 207, S. 40 u. 73.

Hierzu muß man *erstens* die Mittelwerte der uns interessierenden Parameter als Funktionen der Zeit und ihre Anfangswerte kennen (diese Mittelwerte sind, wie oben gesagt, in vielen Fällen durch die Lösungen der makroskopischen Gleichungen gegeben). *Zweitens* müssen wir noch die Statistik unseres Systems ohne Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung kennen, mit anderen Worten $W(\infty)$ —, welche durch die Einsteinsche „thermodynamische Statistik" gegeben ist.

Wir können also das Spektrum der Schwankungen (im eben erläuterten Sinne) bestimmen. Damit ist die Frage nach der Kinetik der Schwankungen für ziemlich viele Fälle in demselben Maße gelöst, wie das für feste Körper durch die Debyesche Theorie verwirklicht ist.

Diese Methode wird zur Behandlung von Konzentrationsschwankungen in Lösungen und Dichteschwankungen in Flüssigkeiten angewandt. Ferner werden die Folgerungen, welche die Feinstruktur der Linien des Streulichtes betreffen, diskutiert und mit den vorliegenden Beobachtungen über die Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten verglichen.

§ 1. Die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes der Lösung bei gegebenem Anfangszustand. Der mit Lösung gefüllte Raum sei in Z gleiche Zellen geteilt. Für $t = 0$ seien n_1^0 Teilchen in Zelle 1, n_2^0 in Zelle 2 usw., n_α^0 Teilchen in Zelle α enthalten. Wir bezeichnen ferner durch $P_{\alpha\beta}$ die Übergangswahrscheinlichkeit, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes „rot angestrichenes" Teilchen, das sich zur Zeit $t = 0$ in der Zelle α befand, sich zur Zeit t in der Zelle β befinden wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß von den n_α^0 Teilchen, welche zur Zeit $t = 0$ in Zelle α waren, sich zur Zeit t $\mu_{\alpha 1}$ *bestimmte* Teilchen in Zelle 1, $\mu_{\alpha 2}$ in Zelle 2, ..., $\mu_{\alpha Z}$ in Zelle Z befinden werden, ist gleich:

$$P_{\alpha 1}^{\mu_{\alpha 1}} P_{\alpha 2}^{\mu_{\alpha 2}} \dots P_{\alpha Z}^{\mu_{\alpha Z}}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß von den n_α^0 Teilchen, die sich in Zelle α befanden, sich zur Zeit t in Zelle $1, 2, \dots, Z$, beziehungsweise $\mu_{\alpha 1}, \mu_{\alpha 2}, \dots, \mu_{\alpha Z}$ *irgendwelcher* Teilchen befinden, ist gleich

$$n_\alpha^0! \prod_{\beta=1}^{Z} \frac{P_{\alpha\beta}^{\mu_{\alpha\beta}}}{\mu_{\alpha\beta}!}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Lösung einen durch die Zahlen $\mu_{\alpha\beta}$ bestimmten Zustandsübergang erleidet, ist gleich dem Produkt der oben angegebenen Ausdrücke:

$$\prod_{\alpha=1}^{Z} n_\alpha^0! \prod_{\beta=1}^{Z} \frac{P_{\alpha\beta}^{\mu_{\alpha\beta}}}{\mu_{\alpha\beta}}.$$

Offenbar ist

$$\sum_{\beta} \mu_{\alpha\beta} = n_\alpha^0, \tag{1}$$

$$\sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} = n_\beta, \tag{2}$$

wo n_β die Anzahl der Partikel in Zelle β zur Zeit t bedeutet.

Die uns interessierende Wahrscheinlichkeit, daß sich zur Zeit t in den Zellen $1, 2, \ldots, Z$ bzw. $n_1, n_2, \ldots, n_Z$ Teilchen befinden (ohne Rücksicht darauf, wo sie zur Zeit $t = 0$ waren), ist gleich

$$W(t) = W(n_1^0, n_2^0, \ldots, n_Z^0; n_1, n_2, \ldots, n_Z; t) = \sum_{(\mu_{\alpha\beta})} \prod_{\alpha} n_\alpha^0! \prod_{\beta} \frac{P_{\alpha\beta}^{\mu_{\alpha\beta}}}{\mu_{\alpha\beta}!}. \tag{3}$$

Die Summe ist über alle den Bedingungen (1) und (2) genügenden positiven Werte von $\mu_{\alpha\beta}$ erstreckt. Mit Hilfe dieser Formel für $W(t)$ können wir den Mittelwert der Teilchenzahl in einer bestimmten Zelle bei einer gegebenen Anfangsverteilung bestimmen. Wir haben:

$$\bar{n}_b = \sum_{a} \bar{\mu}_{ab},$$

$$\bar{\mu}_{ab} = \sum \mu_{ab} \prod_{\alpha} n_\alpha^0! \prod_{\beta} \frac{P_{\alpha\beta}^{\mu_{\alpha\beta}}}{\mu_{\alpha\beta}!} = \left(\sum_{\mu_{a\beta}} n_a^0 \mu_{ab} \prod_{\beta} \frac{P_{a\beta}^{\mu_{a\beta}}}{\mu_{a\beta}!} \right)$$

$$\cdot \prod_{\alpha \neq a} \sum n_\alpha^0! \prod_{\beta} \frac{P_{\alpha\beta}^{\mu_{\alpha\beta}}}{\mu_{\alpha\beta}!}.$$

Die Summen sind hier über alle den Bedingungen (1) genügende Werte von $\mu_{\alpha\beta}$ erstreckt. Mit Hilfe des Newtonschen Polynomialsatzes erhalten wir

$$\sum n_\alpha^0! \prod_{\beta} \frac{P_{\alpha\beta}^{\mu_{\alpha\beta}}}{\mu_{\alpha\beta}!} = \left(\sum_{\beta} P_{\alpha\beta} \right)^{n_\alpha^0} = 1,$$

da

$$\sum_{\beta} P_{\alpha\beta} = 1 \tag{4}$$

ist. Durch Differentiation nach P_{ab} erhalten wir:

$$\sum n_\alpha^0! \mu_{ab} \prod_{\beta} \frac{P_{\alpha\beta}^{\mu_{\alpha\beta}}}{\mu_{\alpha\beta}!} = P_{ab} \frac{\partial}{\partial P_{ab}} \left(\sum_{\beta} P_{\alpha\beta} \right)^{n_\alpha^0} = n_a^0 P_{ab},$$

und daher

$$\bar{n}_b = \sum_{a} \bar{\mu}_{ab} = \sum_{a} n_a^0 P_{ab}.$$

Führen wir die relativen Abweichungen der Teilchenzahlen n_α^0 von ihren Mittelwerten m ein

$$\Theta_\alpha = \frac{n_\alpha - m}{m}, \qquad \Theta_\alpha^0 = \frac{n_\alpha^0 - m}{m},$$

so erhalten wir

$$\bar{\Theta}_\beta = \sum_\alpha \Theta_\alpha^0 P_{\alpha\beta}. \tag{5}$$

Im Falle einer Lösung ist, wie aus der Theorie der Brownschen Bewegung bekannt ist, die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{\alpha\beta} \equiv P(x, y, z, x', y', z', t)$ durch das Quellenintegral der Differentialgleichung der Diffusion

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z'^2}\right)$$

gegeben. Dies Integral ist bekanntlich (für ein geschlossenes Gefäß) gleich

$$\sum_s e^{-Dk_s^2 t} \varphi_s(x, y, z)\, \varphi_s(x', y', z'). \tag{6}$$

Die Funktionen φ_s und die Werte k_s^2 sind die (normierten) Eigenfunktionen bzw. Eigenwerte des Eigenwertproblems:

$$\nabla^2 \varphi + k^2 \varphi = 0; \text{ mit den Randbedingungen } \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = 0. \tag{7}$$

Für ein kubisches Gefäß (Seitenlänge L) hat man

$$\varphi_s(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \cos k_x x \cos k_y y \cos k_z z, \tag{8}$$

$$k_x = \frac{\pi s_x}{L}, \quad k_y = \frac{\pi s_y}{L}, \quad k_z = \frac{\pi s_z}{L}, \quad s_x, s_y, s_z = 0, 1, 2, 3 \ldots,$$

$$k_s^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2.$$

Bezeichnet man durch (xyz) und $(x'y'z')$ die Koordinaten des Mittelpunktes der Zelle α bzw. der Zelle β, so kann man die Übergangswahrscheinlichkeit folgendermaßen schreiben:

$$P_{\alpha\beta} \equiv P(x, y, z; x', y', z'; t) = \Delta v \sum_s e^{-Dk_s^2 t} \varphi_s(x, y, z)\, \varphi_s(x', y', z'), \tag{9}$$

hier ist Δv das Volumen der Zelle.

Dieser Ausdruck stellt allerdings die Übergangswahrscheinlichkeiten nur in dem Falle richtig dar, wenn die Entfernung der Zellen voneinander im Vergleich zu den Zellendimensionen groß ist. Man kann das auch so ausdrücken, daß nur diejenigen Glieder der Reihe in Betracht kommen können, welchen eine im Vergleich zu den Zellendimensionen große Wellenlänge $\frac{2\pi}{k_s}$ entspricht.

Setzt man den Ausdruck (9) für $P_{\alpha\beta}$ in (5) ein, so ergibt sich:

$$\bar{\Theta}(x', y', z'; t) = \sum_s \varphi_s(x', y', z')\, e^{-Dk_s^2 t} \int \Theta(x, y, z, 0)\, \varphi_s(x, y, z)\, dv.$$

$\bar{\Theta}$ ist also der Lösung der Diffusionsgleichung bei der Anfangsverteilung $\Theta(x, y, z, 0)$ gleich, wie es ja auf Grund der allgemeinen Überlegungen sein muß.

Nimmt man an, daß die mittlere Teilchenzahl m und die sämtlichen Teilchenzahlen n_α, n_α^0 sehr groß sind, und berücksichtigt man die Formel (9) für $P_{\alpha\beta}$, so kann man die Wahrscheinlichkeit $W(t)$ (3) in einer anschaulicheren Form darstellen[1]).

Wir werden nämlich (3) zunächst in Form eines $(Z-1)$-fachen Integrals darstellen und dann den angenäherten Wert dieses Integrals ermitteln.

Bekanntlich ist $$\frac{1}{2\pi i}\int_{\bigcirc} u^\nu\, du = \begin{cases} 0, & \nu \neq -1, \\ 1, & \nu = -1. \end{cases}$$

(Die Integration ist in der Ebene der komplexen Veränderlichen u über einen geschlossenen Weg um den Anfangspunkt erstreckt.)

Multipliziert man jedes Glied der Summe in (3) mit

$$\left(\frac{1}{2\pi i}\right)^{Z-1} \prod_{\beta=1}^{Z-1} \int_{\bigcirc} u_\beta^{-n_\beta + \sum_\gamma \mu_{\gamma\beta} - 1}\, du_\beta,$$

so können wir die Summe über alle den Bedingungen (1) genügende $\mu_{\alpha\beta}$ ohne Rücksicht auf die Bedingung (2) erstrecken. Alle Glieder, für die diese letzte Bedingung nicht erfüllt ist, werden jetzt von selbst wegfallen, da für solche Glieder der benutzte Faktor gleich Null ist; die übrigen Glieder aber bleiben dabei unverändert. Demnach erhalten wir:

$$W(t) = \sum \prod_{\alpha=1}^{Z} \frac{n_\alpha^0!\, P_{\alpha Z}^{\mu_{\alpha Z}}}{\mu_{\alpha Z}!} \prod_{\beta=1}^{Z-1} \frac{P_{\alpha\beta}^{\mu_{\alpha\beta}}}{2\pi i \cdot \mu_{\alpha\beta}!} \int_{\bigcirc} u_\beta^{-n_\beta + \Sigma \mu_{\gamma\beta} - 1}\, du_\beta$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^{Z-1} \int\int \cdots \int \prod_{\alpha=1}^{Z} \left(\sum_{\cdot} \frac{n_\alpha^0!\, P_{\alpha Z}^{\mu_{\alpha Z}}}{\mu_{\alpha Z}!} \prod_{\beta=1}^{Z-1} \frac{P_{\alpha\beta}^{\mu_{\alpha\beta}} u_\beta^{\mu_{\alpha\beta}}}{\mu_{\alpha\beta}!} \right)$$

$$\cdot u_1^{-n_1-1}\, du_1 u_2^{-n_2-1}\, du_2 \ldots u_{Z-1}^{-n_{Z-1}-1}\, du_{Z-1}.$$

Die unter dem Integralzeichen stehenden Summen von der Form

$$\sum \frac{n_1^0!}{\mu_{11}!} \frac{(P_{11}u_1)^{\mu_{11}}}{\mu_{12}!} \frac{(P_{12}u_2)^{\mu_{12}}}{} \cdots \frac{(P_{1,Z-1}u_{Z-1})^{\mu_{1,Z-1}}}{\mu_{1,Z-1}!} \frac{P_{1,Z}^{\mu_{1Z}}}{\mu_{1,Z}!},$$

wo die Summation über alle der Bedingung $\Sigma \mu_{1\beta} = n_1^0$ genügende $\mu_{1\beta}$ erstreckt ist, kann man mit Hilfe des Newtonschen Polynomialsatzes auswerten. Es ergibt sich

$$W(t) = \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^{Z-1} \int\int \cdots \int \prod_{\alpha=1}^{Z} (P_{\alpha 1}u_1 + P_{\alpha 2}u_2 + \cdots + P_{\alpha,Z-1}u_{Z-1} + P_{\alpha Z})^{n_\alpha^0}$$

$$\cdot u_1^{-n_1-1}\, du_1 u_2^{-n_2-1}\, du_2 \ldots u_{Z-1}^{-n_{Z-1}-1}\, du_{Z-1}. \qquad (10)$$

[1]) Die Lektüre des übrigen Teils dieses Paragraphen ist zum Verständnis des folgenden nicht erforderlich.

Nach einer unendlichen Zeit kann eine Partikel unabhängig von ihrer Anfangslage mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jede Zelle geraten. Man hat also

$$P_{\alpha\beta}(\infty) = \text{const} = \frac{1}{Z}.$$

Aus (10) erhält man demnach

$$W(\infty) = \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^{Z-1} \frac{1}{Z^N} \int\int\cdots\int_{\bigcirc} \prod_{\alpha=1}^{Z} (u_1+u_2+\cdots u_{Z-1}+1)^{n_\alpha^0} u_1^{-n_1-1} du_1 u_2^{-n_2-1} du_2 \ldots u_{Z-1}^{-n_{Z-1}-1} du_{Z-1}$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^{Z-1} \frac{1}{Z^N} \int\int\cdots\int_{\bigcirc} (u_1+u_2+\cdots+u_{Z-1}+1)^{N} u_1^{-n_1-1} du_1 u_2^{-n_2-1} du_2 \ldots u_{Z-1}^{-n_{Z-1}-1} du_{Z-1}$$

$$= \frac{1}{Z^N} \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots n_Z!}.$$

Hier bedeutet $N = \sum_{\alpha=1}^{Z} n_\alpha^0 = \sum_{\alpha=1}^{Z} n_\alpha$ die gesamte Anzahl der Partikeln. Für $t = \infty$ geht also $W(t)$ in den bekannten Ausdruck für die Zustandswahrscheinlichkeit ohne Rücksicht auf den Anfangszustand über, wie es auch sein muß. Nimmt man jetzt an, daß die mittlere Zahl der Partikeln pro Zelle sehr groß ist, so kann man den Ausdruck für $W(t)$ in eine einfachere Form bringen. Wir werden dazu die bekannte Methode zur Ermittlung der asymptotischen Werte von Integralen, nämlich die Sattelpunktmethode[1]) benutzen. Führt man die relativen Abweichungen $\Theta_\alpha, \Theta_\alpha^0$ ein, so kann man (10) in folgender Form schreiben:

$$W(t) = \frac{1}{(2\pi i)^{Z-1}} \int\int\cdots\int_{\bigcirc} e^{mf} \frac{du_1}{u_1} \frac{du_2}{u_2} \cdots \frac{du_{Z-1}}{u_{Z-1}},$$

$$f = \sum_{\alpha=1}^{Z} (1+\Theta_\alpha^0) \ln (P_{\alpha 1} u_1 + P_{\alpha 2} u_2 + \cdots + P_{\alpha, Z-1} u_{Z-1} + P_{\alpha Z}) - \sum_{\alpha=1}^{Z-1} (1+\Theta_\alpha) \ln u_\alpha.$$

Für große m ist der Wert dieses Integrals im wesentlichen durch die dem Sattelpunkt (für welchen alle $\frac{\partial f}{\partial u_\alpha} = 0$ sind) benachbarten Teile der Integrationswege gegeben. In der Umgebung dieses Punktes kann man die Funktion f in eine Potenzreihe entwickeln und das Integral auswerten. Man bekommt in dieser Weise:

$$W(t) = (\pi m)^{-\frac{Z-1}{2}} \Delta^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} m \sum_{\alpha=1}^{Z-1} \chi_\alpha (\Theta_\alpha - \bar{\Theta}_\alpha)}, \qquad (11)$$

[1]) Vgl. z. B. R. Courant-D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik VII, § 5.

wo

$$\chi_\alpha - \sum_{\beta=1}^{Z-1} K_{\alpha\beta}\chi_\beta = \Theta_\alpha - \bar{\Theta}_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \ldots Z-1, \tag{12}$$

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^{Z} P_{\alpha\gamma} P_{\gamma\beta}, \quad \Delta = \mathrm{Det}\,(\delta_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}). \tag{12'}$$

Um χ_α zu bestimmen, muß man also das lineare Gleichungssystem (12) lösen.

Bezeichnet man durch $\psi_{s\alpha}$ und λ_s bzw. die dem Gleichungssystem

$$\lambda_s \sum_{\beta=1}^{Z-1} K_{\alpha\beta}\psi_{s\beta} = \psi_{s\alpha} \tag{13}$$

genügenden Eigenlösungen und Eigenwerte der Matrix $(K_{\alpha\beta})$, so hat man bekanntlich[1])

$$\chi_\alpha = \sum_{s=1}^{Z-1} \frac{\psi_{s\alpha} \sum_{\beta=1}^{Z-1} (\Theta_\beta - \bar{\Theta}_\beta)\,\psi_{s\beta}}{1 - \frac{1}{\lambda_s}}, \tag{14}$$

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{s=1}^{Z-1} \frac{\psi_{s\alpha}\psi_{s\beta}}{\lambda_s}, \tag{15}$$

und

$$\sum_{\alpha=1}^{Z-1} \chi_\alpha (\Theta_\alpha - \bar{\Theta}_\alpha) = \sum_{s=1}^{Z-1} \frac{(q_s - \bar{q}_s)^2}{1 - \frac{1}{\lambda_s}},$$

wo

$$q_s = \sum_{\alpha=1}^{Z-1} \Theta_\alpha \psi_{s\alpha} \quad \text{und} \quad \bar{q}_s = \sum_{\alpha=1}^{Z-1} \bar{\Theta}_\alpha \psi_{s\alpha}$$

ist. Für die Determinante Δ erhält man:

$$\Delta = \mathrm{Det}\,(\delta_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}) = \mathrm{Det}\left[\delta_{\alpha s}\left(1 - \frac{1}{\lambda_s}\right)\right] = \prod_{s=1}^{Z-1}\left(1 - \frac{1}{\lambda_s}\right).$$

Setzt man das in (11) ein, so bekommt man:

$$w(t)\,dq_1\,dq_2 \ldots dq_{Z-1} = \prod_{s=1}^{Z-1}\left[\frac{m}{\pi\left(1 - \frac{1}{\lambda_s}\right)}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} m \frac{(q_s - \bar{q}_s)^2}{1 - \frac{1}{\lambda_s}}}\, dq_s. \tag{16}$$

(Wir haben hier die Wahrscheinlichkeit $w\,dq_1\,dq_2 \ldots dq_{Z-1}$, daß die Größen q_s in dem Gebiet

$$\{(q_1, q_1 + dq_1)\,(q_2, q_2 + dq_2) \ldots (q_{Z-1}, q_{Z-1} + dq_{Z-1})\}$$

[1]) Vgl. z. B. R. Courant-D. Hilbert, l. c. I, § 5_3.

liegen, eingeführt. Man hat

$$w\,dq_1\,dq_2\ldots dq_{Z-1} = m^{Z-1}W\,d\Theta_1\,d\Theta_2\ldots d\Theta_{Z-1}$$
$$= m^{Z-1}W\,dq_1\,dq_2\ldots dq_{Z-1}.)$$

Aus (16) ist ersichtlich, daß die einzelnen q_s statistisch unabhängig voneinander sind.

Man kann daher diesen Ausdruck nach einer Anzahl der q_s, deren s-Index groß ist, integrieren und in dieser Weise die Wahrscheinlichkeit, daß die übrigbleibenden q_s in den Grenzen $(q_s, q_s + dq_s)$ liegen, erhalten.

Diese letzteren q_s entsprechen denjenigen Eigenlösungen, welche bei dem Übergang von einer Zelle zu den anderen langsam schwanken; für ihre Berechnung kann man den Ausdruck (9) für $P_{\alpha\beta}$ benutzen und von den Lösungen des linearen Gleichungssystems (12) zu den Lösungen der entsprechenden Integralgleichung übergehen.

Für den Kern der Integralgleichung erhält man nach (9) und (12′):

$$K(x, y, z; x', y', z') = \sum_s e^{-2Dk_s^2 t}\,\varphi_s(x, y, z)\,\varphi_s(x', y', z').$$

Offenbar sind die φ_s Eigenfunktionen und die $e^{2Dk_s^2 t}$ Eigenwerte. Man hat daher für die Glieder mit kleinem s:

$$\psi_{s\alpha} \cong \varphi_s(x, y, z), \quad \lambda_s \cong e^{2Dk_s^2 t}, \quad q_s \cong \int \varphi_s \Theta\,dv,$$
$$\bar{q}_s \cong \int \psi_s \bar{\Theta}\,dv = e^{-Dk_s^2 t}\int \varphi_s \Theta^0\,dv.$$

Berücksichtigt man die letzten Formeln, so bekommt man für die Wahrscheinlichkeit $w\,dq_1\ldots dq_M$, daß die Werte der ersten M Fourierkoeffizienten in den Grenzen $(q_s, q_s + dq_s)$ liegen, den Ausdruck:

$$w(q_1^0, q_2^0\ldots q_M^0; q_1, q_2\ldots q_M; t)\,dq_1\,dq_2\ldots dq_M$$
$$= \prod_{s=1}^{M}\left[\frac{m}{\pi(1-e^{-2Dk_s^2 t})}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m}{2}\frac{[q_s - \exp(-Dk_s^2 t)\,q_s^0]^2}{1-\exp(-2Dk_s^2 t)}}\,dq_s. \qquad (17)$$

Man sieht deutlich die Änderung mit der Zeit der durch das Glied $1 - e^{-2Dk_s^2 t}$ gegebenen Dispersion der Verteilung. Das Glied $q_s^0 e^{-Dk_s^2 t}$ drückt den Grad der Nachwirkung des Anfangszustandes aus.

Welchen Ausdruck findet die Reversibilität der Prozesse bei diesen Betrachtungen?

Es kann neben $P_{\alpha\beta}(t)$ die Wahrscheinlichkeit $P_{\beta\alpha}(-t)$, daß ein Teilchen, das sich zur Zeit $t = 0$ in der Zelle α befand, zur Zeit $-t$ in der Zelle β war, betrachtet werden. Diese Wahrscheinlichkeit ist der Wahrscheinlichkeit $P_{\alpha\beta}(t)$ gleich, was eine unmittelbare Folgerung der Reversibilität der Elementarvorgänge ist. Die ganze Berechnung könnte man

mit diesen Wahrscheinlichkeiten $\widetilde{P}_{\beta\alpha}$ durchführen. In dieser Weise erhalten wir die Wahrscheinlichkeit, daß das System, welches zur Zeit $t = 0$ einen bestimmten (durch n_α^0 definierten) Zustand hat, zur Zeit $-t$ einen bestimmten (durch n_α definierten) Zustand hatte. Diese Wahrscheinlichkeit ist der oben berechneten $W(r)$ gleich, wie es für reversible Vorgänge sein muß.

Der Unterschied zwischen der hier angegebenen Behandlung des Problems und derjenigen von Smoluchowski besteht darin, daß Smoluchowski nicht die Verteilung der Teilchen über das ganze Volumen betrachtet, sondern nur die Zahl der Teilchen in einem kleinen Teil des ganzen von der Lösung gefüllten Raumes behandelt. Bei seiner Betrachtungsweise entsteht aber eine Schwierigkeit, welche die Durchführung der Theorie auf Grund des Diffusionsausdruckes für die Übergangswahrscheinlichkeit ohne gewisse Mängel an innerer logischer Einheitlichkeit unmöglich macht. Smoluchowski gibt den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit $W(n^0, n, t)$, daß zur Zeit t sich im ersten (kleinen) Teil n Partikel befinden, angenommen, daß dort zur Zeit $t = 0$ n^0 Partikel waren. Diese Wahrscheinlichkeit muß der Bedingung:

$$\sum_n W(n^0, n, t)\, W(n, n', t') = W(n^0, n', t + t') \tag{18}$$

für beliebige positive t und t' genügen.

Der linke Teil dieser Gleichung ist in der Tat der auf Grund der Multiplikations- und Additionssätze der Wahrscheinlichkeitstheorie geschriebene Ausdruck für die rechts stehende Wahrscheinlichkeit. (Der Prozeß wird durch die Beobachtung im Zeitmoment t nicht gestört, keine Quantenmechanik!)

Man kann zeigen, daß diese Bedingung dann und nur dann erfüllt ist, wenn die (nicht) Übergangswahrscheinlichkeit $P_{11}(t)$ der Bedingung

$$P_{11}(t)\, P_{11}(t') = P_{11}(t + t')$$

genügt. Daraus folgt, daß $P_{11}(t) = e^{-at}$ ist. Der aus der Diffusionsgleichung folgende Ausdruck für $P_{11}(t)$ ist keine Exponentialfunktion, und genügt daher dieser Bedingung nicht.

Bei unserer Betrachtungsweise muß die der Bedingung (18) entsprechende Bedingung

$$\sum_{n_1, n_2, \ldots n_Z} W(n_1^0, n_2^0, \ldots n_Z^0; n_1, n_2, \ldots n_Z; t)\, W(n_1, n_2, \ldots n_Z; n_1', n_2', \ldots n_Z'; t') = W(n_1^0, n_2^0, \ldots n_Z^0; n_1', n_2', \ldots n_Z'; t + t') \tag{19}$$

erfüllt sein.

Man kann zeigen, daß der durch die Formel (3) gegebene Wert für $W(t)$ dieser Bedingung dann und nur dann genügt, wenn die Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{\alpha\beta}(t)$ den Bedingungen

$$\sum_{\gamma=1}^{Z} P_{\alpha\gamma}(t)\, P_{\gamma\beta}(t') = P_{\alpha\beta}(t+t')$$

genügen. Es ist leicht zu verifizieren, daß diese letztere Gleichung durch den Ausdruck (10) wirklich identisch erfüllt ist. Übrigens kann man die Erfüllung der Bedingung (19) leicht direkt für den Ausdruck (17) verifizieren.

§ 2. Darstellung der Konzentrationsschwankungen in der Form der Superposition von Wellen. In diesem Paragraphen werden wir die in der Einleitung skizzierte Methode der Bestimmung des Spektrums der Schwankungen auf den Fall der Konzentrationsschwankungen anwenden. Wir werden das die Lösung enthaltende Gefäß wie früher in Zellen geteilt denken. Die relative Schwankung der Zahl der Teilchen gegenüber ihrem Mittelwerte werden wir in eine Fourierreihe nach der Zeit (in einem willkürlichen Intervall von $t = -\frac{T}{2}$ bis $t = \frac{T}{2}$) und nach den Raumkoordinaten entwickeln:

$$\Theta(x, y, z, t) = \sum_{rs} A_{rs} e^{-i\omega_r t}\, \varphi_s(x, y, z), \qquad A_{rs} = A^*_{-r,s}. \tag{20}$$

Dabei werden wir unter x, y, z die Koordinaten des Mittelpunktes der entsprechenden Zelle verstehen. Für die Entwicklungsfunktionen φ_s werden wir die oben angeführten Eigenfunktionen (7) wählen. Für ein kubisches Gefäß haben sie also die Werte (8).

Es ist aber zu bemerken, daß die besondere Form des Gefäßes bei diesen Betrachtungen keine wesentliche Rolle spielt, sie behalten ihre Gültigkeit für Gefäße willkürlicher Form, was unmittelbar aus den bekannten Sätzen über das asymptotische Verhalten der Eigenfunktionen folgt. Die Koeffizienten unserer Entwicklung sind durch die Formel:

$$A_{rs} = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \int \Theta(x, y, z, t)\, e^{i\omega t}\, \varphi_s(x, y, z)\, dt\, dv, \qquad \omega = \frac{2\pi r}{T}. \tag{21}$$

bestimmt. Wir werden jetzt die statistischen Mittelwerte ihrer Produkte bestimmen. Das hat folgenden Sinn. Zur Zeit $-t_0$ sei ein bestimmter Zustand des Systems gegeben. Die Zeitstrecke t_0 wird sehr groß, allerdings viel größer als T genommen, bei der Berechnung wird sie als unendlich groß betrachtet. Nach dem Zeitpunkt $-t_0$ kann das System verschiedene

Zustandsfolgen durchlaufen. Jede Zustandsfolge wird mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit vorgenommen. Wir werden jede solche Zustandsfolge für die Zeitstrecke $\left(-\frac{T}{2}, +\frac{T}{2}\right)$ in eine Reihe (20) entwickeln und die Produkte der Koeffizienten über die ganze Schar der möglichen Zustandsfolgen mitteln.

Nach (21) erhält man:

$$\overline{A_{rs} A^*_{r's'}} = \frac{1}{T^2} \int_{-T/2}^{+T/2} \iiint \overline{\Theta(x,y,z,t)\,\Theta(x',y',z',t')}\, e^{i(\omega t - \omega' t')}\, \varphi_s(x,y,z)\, \varphi_{s'}(x',y',z')\, dt\, dt'\, dv\, dv'. \quad (22)$$

Wir müssen also die Mittelwerte

$$\overline{\Theta_\alpha(t)\,\Theta_\beta(t')} = \overline{\Theta(x,y,z,t)\,\Theta(x',y',z',t')}$$

berechnen. Wir können zuerst den Mittelwert von $\Theta(x', y', z', t')$ bei einer fixierten Verteilung $\Theta(x, y, z, t)$ zur Zeit $t < t'$ finden. Dieser Mittelwert wird durch die Lösung der phänomenologischen Gleichung, in unserem Falle also der Diffusionsgleichung, bei den Anfangsbedingungen $\Theta(x, y, z, t)$ gegeben. Bekanntlich lautet diese Lösung:

$$\overline{\Theta(x',y',z',t')} = \sum_s e^{-Dk_s^2(t'-t)}\, \varphi_s(x',y',z') \int \Theta(\xi,\eta,\zeta,t)\, \varphi_s(\xi,\eta,\zeta)\, dv. \quad (23)$$

Man beachte, daß die Größe Θ sich auf eine Zelle von endlicher Größe bezieht und es daher keinen Sinn hat, ihre Verteilung im Innern der Zelle anzugeben. Um dies zu berücksichtigen, kann man in ähnlicher Weise verfahren, wie das Debye in seiner Theorie der festen Körper bei der Berücksichtigung ihrer atomaren Struktur getan hat, man kann nämlich die räumliche Reihenentwicklung am Z-ten Gliede abbrechen. Streng genommen muß man außerdem in den Formeln (22) und (23) anstatt der Integrale entsprechende über alle Zellen erstreckte Summen schreiben. Die hier benutzte unexakte Betrachtungsweise wird uns aber auf keine Fehlschlüsse führen, wenn die Zellendimensionen klein gegen die Wellenlänge $\left(\text{d. h. gegen } \frac{2\pi}{k_s}\right)$ der in Betracht kommenden Glieder sind.

Multiplizieren wir den Ausdruck (23) mit $\Theta(x, y, z, t)$ und nehmen den Mittelwert, so erhalten wir

$$\overline{\Theta(x,y,z,t)\,\Theta(x',y',z'\,t')} = \sum_s e^{-Dk_s^2(t'-t)}\, \varphi_s(x',y',z') \int \overline{\Theta(x,y,z,t)\Theta(\xi,\eta,\zeta,t)}\, \varphi_s(\xi,\eta,\zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \quad (24)$$

Die beiden Faktoren $\Theta(x, y, z, t)$ und $\Theta(\xi, \eta, \zeta, t)$ des Produktes unter dem Integralzeichen beziehen sich auf einen und denselben Zeitmoment; wir können also bei der Mittelwertbildung die Statistik ohne Wahrscheinlichkeitsnachwirkung nämlich die Einsteinsche „thermodynamische Statistik", d. h. wir können die durch $W(\infty)$ definierte Statistik benutzen.

Wir erhalten so, wenn sich (x, y, z) und (ξ, η, ζ) auf eine und dieselbe Zelle beziehen

$$\overline{\Theta(x, y, z, t)\,\Theta(\xi, \eta, \zeta, t)} = \overline{\Theta^2} = \frac{1}{m} = \frac{1}{N\,\Delta v}$$

Beziehen sie sich aber auf verschiedene Zellen, so hat man

$$\overline{\Theta(x, y, z, t)\,\Theta(\xi, \eta, \zeta, t)} = 0.$$

Hier ist N die mittlere Zahl der Partikeln pro Volumeneinheit, Δv das Zellenvolumen. Setzt man diese Ausdrücke in (24) ein, so erhält man

$$\overline{\Theta(x,y,z,t)\Theta(x',y',z',t')} = \frac{1}{N}\sum_s e^{-Dk_s^2|t'-t|}\,\varphi_s(x, y, z)\;\varphi_s(x', y', z'). \quad (25)$$

Obwohl die eben dargelegten Betrachtungen sich auf den Sonderfall $t < t'$ beziehen, ist der Ausdruck (25) mit dem Absolutwert ($|t' - t|$) auch für den entgegengesetzten Fall gültig. Setzen wir (25) in (22) ein, so bekommen wir:

$$\overline{A_{rs}A^*_{r's'}} = \frac{1}{NT^2}\sum_\sigma \int_{-T/2}^{+T/2}\!\!\int\!\!\int\!\!\int e^{-Dk_\sigma^2|t'-t| + i(\omega t - \omega' t')}$$

$$\varphi_s(x, y, z)\;\varphi_\sigma(x, y, z)\;\varphi_\sigma(x', y', z')\;\varphi_{s'}(x', y', z')\,dt\,dt'\,dv\,dv'.$$

Führt man die Integrationen aus, so erhält man:

$$\overline{A_{rs}A^*_{r's'}} = \frac{\delta_{ss'}}{NT^2}\int_{-T/2}^{+T/2}\!\!\int e^{-Dk_s^2|t'-t| + i(\omega t - \omega' t')}\,dt\,dt'$$

$$= \frac{\delta_{ss'}}{NT^2}\left\{\int_{-T/2}^{+T/2} e^{i(\omega-\omega')t}\left(\frac{1}{Dk_s^2 - i\omega'} + \frac{1}{Dk_s^2 + i\omega'}\right)dt\right.$$

$$\left. + \int_{-T/2}^{+T/2}\left(\frac{e^{(i\omega - Dk_s^2)t + (i\omega' - Dk_s^2)T/2}}{Dk_s^2 - i\omega'} + \frac{e^{(i\omega + Dk_s^2)t - (i\omega' + Dk_s^2)T/2}}{Dk_s^2 + i\omega'}\right)dt\right\}.$$

Das Verhältnis des zweiten Integrals zum ersten ist der Größenordnung nach $\frac{1}{TDk_s^2}$, und da das Intervall T beliebig groß gewählt werden

kann, so können wir das zweite Integral im Vergleich zu dem ersten vernachlässigen. In dieser Weise finden wir:

$$\overline{A_{rs} A^*_{r's'}} = \frac{\delta_{ss'}}{N T} \frac{2 D k_s^2}{D^2 k_s^4 + \omega^2} \frac{\sin(\omega - \omega') T/2}{(\omega - \omega') T/2} = \frac{\delta_{ss'} \delta_{rr'} 2 D k_s^2}{N T (D^2 k_s^4 + \omega^2)},$$

da $(\omega - \omega') T/2 = \pi (r - r')$ ist. Beachtet man ferner, daß A_{rs} die Koeffizienten der Entwicklung nach $e^{-i\omega t} \varphi_s$ sind, und daß die Koeffizienten der Entwicklung

$$\Theta = \Sigma (a_{rs} \cos \omega t + b_{rs} \sin \omega t) \cos k_x x \cos k_y y \cos k_z Z \qquad (20')$$

mit ihnen durch die Bedingungen

$$a_{rs} = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} (A_{rs} + A^*_{rs}), \quad b_{rs} = i \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} (A_{rs} - A^*_{rs})$$

verbunden sind, so erhält man für die mittleren Quadrate

$$\overline{a_{rs}^2} = \overline{b_{rs}^2} = 2 \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \overline{A_{rs} A^*_{rs}}.$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit der Anzahl derjenigen Reihenglieder, welche eine in dem Intervall $(\omega, \omega + d\omega)$ liegende Frequenz und in dem Gebiete $(k_x, k_x + dk_x; k_y, k_y + dk_y; k_z, k_z + dk_z)$ liegende Werte von (k_x, k_y, k_z) haben, d. h. mit der Zahl

$$\Delta r \Delta s_x \Delta s_y \Delta s_z = \frac{T L^3}{2 \pi^4} d\omega \, dk_x \, dk_y \, dk_z,$$

so erhält man:

$$\overline{a_{rs}^2} \Delta r \Delta s_x \Delta s_y \Delta s_z = \overline{b_{rs}^2} \Delta r \Delta s_x \Delta s_y \Delta s_z = \frac{16 D k^2}{D^2 k^4 + \omega^2} \cdot \frac{d\omega \, dk_x \, dk_y \, dk_z}{\pi^4}. \qquad (26)$$

Hier kann die Frequenz ω die Werte von 0 bis ∞ annehmen, die Größen k_x, k_y, k_z können aber nur die Werte von 0 bis $\frac{\pi Z^{1/3}}{L}$ erhalten, wie es aus dem oben Gesagten über das Abbrechen der Reihe folgt. Man muß aber natürlich darauf achten, daß für diese größten Werte von k die bei der Berechnung gemachten Annahmen im allgemeinen schon unhaltbar sind.

Es ist noch zu bemerken, daß in ähnlicher Weise die Kinetik der Temperaturschwankungen behandelt werden kann. Der Unterschied in dem Endergebnis wird nur darin bestehen, daß anstatt des Diffusionskoeffizienten der Wärmeleitungskoeffizient stehen wird und daß das mittlere Schwankungsquadrat durch den aus der thermodynamischen Statistik folgenden Wert ersetzt werden muß.

§ 3. Dichteschwankungen in Flüssigkeiten (und Gasen). Für dies Problem werden wir als Gleichungen, die die Mittelwerte bestimmen, die hydrodynamischen Gleichungen für eine Flüssigkeit mit innerer Reibung nehmen. Wir werden sie in der linearisierten Form benutzen, werden also annehmen, daß die Exkursionen der Teilchen klein gegen die Wellenlänge sind. Bezeichnet man durch $\mathfrak{u}$ die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsteilchen, durch p die mittlere Dichte der Flüssigkeit, durch η die Zähigkeit und durch a die Schallgeschwindigkeit, so hat man

$$\varrho\,\dot{\mathfrak{u}} + \nabla p - \eta\,(\nabla^2 \mathfrak{u} + \tfrac{1}{3}\nabla\dot{\Theta}) = 0,$$

$$\dot{\varrho} + \varrho\dot{\Theta}, \qquad \dot{\Theta} = \operatorname{div}\mathfrak{u}, \qquad \nabla p = a^2 \nabla \varrho.$$

Nimmt man weiter an, daß ein Geschwindigkeitspotential existiert, so hat man $\mathfrak{u} = \nabla\Phi$ und

$$\ddot{\Phi} - a^2\nabla^2\Phi - \mu\nabla^2\dot{\Phi} = 0, \tag{27}$$

$$\mu = \frac{4}{3}\frac{\eta}{\varrho}, \qquad \dot{\Theta} = \nabla^2\Phi.$$

An der Grenze der Flüssigkeit muß $\dfrac{\partial\Phi}{\partial\nu} = 0$ sein. Löst man die Gleichung (27) bei diesen Randbedingungen, so bekommt man bei den gegebenen Anfangsbedingungen folgenden Ausdruck für die mittlere Dilatation:

$$\overline{\Theta(x,y,z,t)} = \sum_s \frac{\varphi_s(x,y,z)}{i(\gamma_s' - \gamma_s)}\{(\gamma_s' e^{i\gamma_s t} - \gamma_s e^{i\gamma_s' t})\, i\int\Theta(\xi,\eta,\zeta,0)\,\varphi_s(\xi,\eta,\zeta)\,dv$$
$$- (e^{i\gamma_s t} - e^{i\gamma_s' t})\int\dot{\Theta}(\xi,\eta,\zeta,0)\,\varphi_s(\xi,\eta,\zeta)\,dv\}.$$

Die Eigenfunktionen φ_s haben die frühere Bedeutung, und es ist

$$\gamma_s = \frac{i\,\mu\,k_s^2}{2} + \sqrt{k_s^2 a^2 - \frac{\mu^2 k_s^4}{4}}, \quad \gamma_s' = \frac{i\,\mu\,k_s^2}{2} - \sqrt{k_s^2 a^2 - \frac{\mu^2 k_s^4}{4}}. \tag{28}$$

Wir gehen zu der Betrachtung der Schwankungen über und werden den von der Flüssigkeit gefüllten Raum wie früher in Zellen geteilt denken. Wir werden jetzt unter $\Theta(x, y, z, t)$ den über das Volumen der Zelle mit den Koordinaten des Mittelpunktes (x, y, z) genommenen Mittelwert der Dilatation verstehen. Entwickeln wir $\Theta(x, y, z, t)$ in eine Fouriersche Reihe (20), so hat man ganz wie oben:

$$\overline{A_{rs}A_{r's'}^*}$$
$$= \frac{1}{T^2}\int_{-T/2}^{+T/2}\int\int\int\int\int\overline{\Theta(x,y,z,t)\Theta(x',y',z',t')}\,e^{i(\omega t - \omega' t')}\varphi_s(x,y,z)\varphi_{s'}(x',y',z')\,dt\,dt'\,dv\,dv'. \tag{29}$$

Bei der Berechnung werden wir den schon benutzten Weg verfolgen, und erhalten

$$\overline{\Theta(x,y,z,t)\,\Theta(x',y',z',t')} =$$

$$\sum_{s=1}^{Z}\frac{\varphi_s(x,y,z)}{i(\gamma_s'-\gamma_s)}\{i(\gamma_s' e^{i\gamma_s|t'-t|}-\gamma_s e^{i\gamma_s'|t'-t|})\int\overline{\Theta(\xi,\eta,\zeta,t)\Theta(x',y',z',t)}\varphi_s(\xi,\eta,\zeta)\,dv$$

$$-(e^{i\gamma_s|t'-t|}-e^{i\gamma_s'|t'-t|})\int\overline{\Theta(\xi,\eta,\zeta,t)\,\Theta(x',y',z',t)}\;\varphi_s(\xi,\eta,\zeta)\,dv\}.$$

Die unter den Integralzeichen stehenden Mittelwerte berechnen wir mit Hilfe der thermodynamischen Statistik.

Man hat nämlich

$$\overline{\Theta(\xi,\eta,\zeta,t)\,\Theta(x',y',z',t)} = \overline{\Theta^2} = \frac{\varkappa\mathsf{T}}{\beta\,\Delta v},$$

wenn (ξ,η,ζ) und (x',y',z') sich auf eine und dieselbe Zelle beziehen, und der Ausdruck ist gleich Null, wenn (ξ,η,ζ) und (x',y',z') sich auf verschiedene Zellen beziehen[1]).

Hier ist $\varkappa$ die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, β die Kompressibilität der Flüssigkeit. Die Mittelwerte $\overline{\Theta\dot{\Theta}}$ sind gleich Null, weil die Änderung der Schwankungen den Charakter eines reversiblen Vorgangs hat und die Mittelwerte nicht von der Zeitrichtung abhängen können. Zieht man das alles in Betracht, so erhält man

$$\overline{\Theta(x,y,z,t)\,\Theta(x',y',z',t')}$$

$$=\frac{\varkappa\mathsf{T}}{\beta}\sum_{s=1}^{Z}\frac{\varphi_s(x,y,z)\;\varphi_s(x',y',z')}{\gamma_s'-\gamma_s}(\gamma_s' e^{i\gamma_s|t'-t|}-\gamma_s e^{i\gamma'|t'-t|}).$$

Setzt man das in (29) ein und führt man die Integrationen (die den im vorigen Paragraphen mitgeteilten ähnlich sind) aus, so erhält man

$$\overline{A_{rs}A^{*}_{r's'}} = \frac{\delta_{rr'}\delta_{ss'}\varkappa\mathsf{T}}{\beta T}\cdot\frac{2i\gamma\gamma'}{\gamma'-\gamma}\left(\frac{1}{\omega^2-\gamma'^2}-\frac{1}{\omega^2-\gamma^2}\right).$$

Geht man zu der Entwicklung von der Form (20′) über, so hat man

$$\overline{a_{rs}^2}\,\Delta\tau\,\Delta s_x\,\Delta s_y\,\Delta s_z = \frac{16\varkappa\mathsf{T}}{\beta}\frac{i\gamma\gamma'}{\gamma'-\gamma}\left(\frac{1}{\omega^2-\gamma'^2}-\frac{1}{\omega^2-\gamma^2}\right)\frac{d\omega\,dk_x\,dk_y\,dk_z}{\pi^4}$$

oder, wenn man die Werte (28) für γ und γ' einsetzt

$$\overline{a_{rs}^2}\,\Delta\tau\,\Delta s_x\,\Delta s_y\,\Delta s_z = \frac{16\varkappa\mathsf{T}}{\beta}\cdot\frac{k^4a^2\mu}{\left(\omega^2-k^2a^2+\frac{\mu^2k^4}{2}\right)^2+\frac{\mu^2k^4}{4}\left(k^2a^2-\frac{\mu^2k^4}{4}\right)}\cdot(30)$$

[1]) Vgl. z. B. H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, S. 86ff.

Ist $a > \frac{\mu k}{2}$ (kleine Zähigkeit, lange Wellen, d. h. kleine k), so hat diese Funktion (die dem Resonanzfaktor ähnlich ist) ein Maximum bei $\omega = \sqrt{k^2 a^2 - \frac{\mu^2 k^4}{2}}$. Im Falle $a < \frac{\mu k}{2}$ aber ist kein Maximum vorhanden, $\overline{a_{r,s}^2}$ nimmt mit Zunahme von ω ab.

Wir dürfen nicht vergessen, daß unsere Schlüsse nur in dem Maße anwendbar sind, in dem die angenommenen Voraussetzungen richtig sind. Allerdings sind die hydrodynamischen Gleichungen nur für die im Vergleich mit der freien Weglänge große Wellenlänge $\frac{2\pi}{k}$ gültig. Für verdünnte Gase, für Wellenlängen der Größenordnung der optischen, ist diese Bedingung nicht erfüllt.

Um die Theorie auch auf diesen Fall anzuwenden, muß man nicht die Gleichungen der Hydrodynamik, sondern die allgemeineren Gleichungen der kinetischen Gastheorie benutzen.

§ 4. Die Anwendung der hier entwickelten Theorie auf die Frage der Feinstruktur der Linien des Streulichtes ist auf die beiden folgenden Sätze gegründet[1]):

1. Für die Streuung des Lichtes sind nur diejenigen Sinuswellen der Inhomogenität verantwortlich, für welche die Wellenlänge $\Lambda = \frac{2\pi}{k}$ durch die Bedingung

$$\lambda_0 = 2\Lambda \sin\frac{\vartheta}{2} \qquad \text{oder} \qquad k = \frac{4\pi}{\lambda_0}\sin\frac{\vartheta}{2}. \tag{31}$$

mit dem Streuwinkel ϑ und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes λ_0 verknüpft ist.

2. Ändern sich die Inhomogenitäten mit der Zeit, so ist auch die Amplitude des Streulichtes eine Zeitfunktion. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß Streulicht, welches beim Einfallen eines monochromatischen Strahles (der Frequenz ν_0) entsteht, kein monochromatisches Licht wird. Die Intensität des Streulichtes von der Frequenz $(\nu_0 \pm \omega)$ wird dabei dem mittleren Quadrat des Entwicklungskoeffizienten $\overline{a_{r,s}^2}$ proportional, welcher der Frequenz ω und dem (31) genügenden k entspricht.

Wir erhalten für diese Intensität den Ausdruck:

$$J(\nu_0 \pm \omega) = \frac{\text{Const.}}{\left(\omega^2 - k^2 a^2 + \frac{\mu^2 k^4}{2}\right)^2 + \frac{\mu^2 k^4}{4}\left(k^2 a^2 - \frac{\mu^2 k^4}{2}\right)}. \tag{32}$$

[1]) Vgl. L. Mandelstam, G. Landsberg u. M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **60**, 334, 1930.

Für das senkrecht zu der Einfallsrichtung zerstreute Licht muß man $k = \frac{2\pi\sqrt{2}}{\lambda_0}$ setzen.

Da diese Funktion für $a > \frac{\mu k}{2}$ bei $\omega = \omega_1 = \sqrt{k^2 a^2 - \frac{\mu^2 k^2}{2}}$ ein Maximum hat, erhalten wir in dem zerstreuten Licht ein Dublett. Jede Komponente dieses Dubletts hat eine endliche Breite. Der Abstand des Maximums der Dublettkomponenten von der Grundfrequenz ist für kleine Zähigkeiten gleich

$$\omega_1 = \sqrt{k^2 a^2 - \frac{\mu^2 k^4}{2}} \tag{33}$$

oder, angenähert, für kleine Zähigkeit

$$\omega_1 = ka; \tag{34}$$

für senkrechte Beobachtung hat man also:

$$\omega_1 \cong 2\pi\sqrt{2}\,\frac{a}{\lambda_0}.$$

Die Feinstruktur hat also denselben Charakter, wie es aus der Theorie von Mandelstam[1]) und Brillouin[2]) für Kristalle folgt.

Man muß bemerken, daß man die hier mitgeteilten Ergebnisse im wesentlichen auch nach der in der Arbeit von Mandelstam entwickelten Methode erhalten kann.

Für Wasser z. B. hat man:

$$a = 150000\,\text{cm/sec}, \qquad \mu = \frac{4}{3}\,\frac{\eta}{\varrho} = 1{,}33 \cdot 10^{-2}.$$

Nimmt man für die Wellenlänge (im Wasser) $\lambda_0 = 0{,}35 \cdot 10^{-4}$ cm an, so hat man:

$$k = \frac{2\pi\sqrt{2}}{\lambda_0} = 25 \cdot 10^4 \qquad \text{und} \qquad \frac{\mu k}{2} = 1660.$$

Die Bedingung $a > \frac{\mu k}{2}$ ist also sicher erfüllt.

Die Halbwertbreite der Dublettkomponenten $\Delta\omega$ in dem Dublettabstande ω_1 ausgedrückt, ist, wie aus (32) folgt, gleich:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_1} = \frac{\mu k}{4a} \cong 0{,}05.$$

---

[1]) L. Mandelstam, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. (Phys. Teil) 1926 (O. Chwolson-Heft) (russisch).

[2]) L. Brillouin, Ann. de phys. **17**, 88, 1922.

Für Glycerin hat man:

$$\mu = 9{,}3, \qquad \frac{\mu k}{2} = 1{,}2 \cdot 10^6;$$

$a = 182000\,\mathrm{cm/sec} = 0{,}18 \cdot 10^5$. Es ist also sicher $a < \frac{\mu k}{2}$. Wie nach (32) folgt, darf man also in diesem Falle keine Verdoppelung, sondern nur eine *Verbreiterung* der Grundlinien erwarten.

Es gibt leider nur ziemlich wenig Material, welches die Prüfung dieser Theorie erlaubt. E. Gross hat mit Hilfe eines Stufengitters die Feinstruktur der Linien des Streulichtes untersucht und eine Verdoppelung der Linien gefunden[1]). Gross hat die von ihm beobachtete Verdoppelung mit der nach der Formel (34) geforderten verglichen und im wesentlichen mit dieser übereinstimmend gefunden. Obwohl die Übertragung der Formel (34), welche eigentlich für die festen Körper abgeleitet wurde, ziemlich plausibel war, scheint es mir doch, daß dafür eine strengere Begründung nötig ist, welche durch die vorliegende Theorie gegeben ist. Man kann also die Grossschen Resultate als Unterstützung der Theorie in dieser Hinsicht betrachten. Was aber die Verbreiterung von Dublettkomponenten anbetrifft, so sind die Ergebnisse von Gross nicht ausreichend, um eine endgültige Vergleichung mit dem Experiment ausführen zu können.

Es liegen auch leider keine Beobachtungen mit Glycerin oder anderen zähen Flüssigkeiten vor, so daß man die diesbezügliche Forderung der Theorie auch nicht prüfen kann. Die Experimente mit solchen Flüssigkeiten wären natürlich in Hinsicht auf die Prüfung der Theorie höchst erwünscht.

Zum Schluß muß man noch bemerken, daß die hier entwickelte Theorie nur denjenigen Teil des Schwankungsspektrums in Flüssigkeiten berücksichtigt, der dem Debyeschen „akustischen" Zweige des Spektrums des Kristalles entspricht.

Das Analogon des Bornschen „infraroten" Zweiges muß natürlich auch bei der Lichtzerstreuung in Flüssigkeiten eine wichtige Rolle spielen (Kombinationsstreuung).

Außerdem muß man noch die Anisotropieschwankungen, die den Schubspannungen bei festen Körpern entsprechen, berücksichtigen.

Moskau, Physikalisches Institut der Universität.

[1]) E. Gross, Nature **126**, 200, 406, 600, 1930.

Bemerkungen zu unserer Arbeit: „Elektrische und magnetische Effekte an Metalldrähten bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung der Struktur".

Von **A. v. Hippel** und **O. Stierstadt** in Göttingen.

Mit einem Nachtrag von **O. v. Auwers** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1931.)

Unseren in der genannten Arbeit beschriebenen qualitativen Beobachtungen über den elektrischen Effekt bei Magnetisierung ferromagnetischer Materialien, sowie über Elektronenzentrifugierung durch longitudinale Schallwellen, haben wir neue Resultate hinzuzufügen, welche die Deutung in einigen Punkten modifizieren:

1. Der von uns gefundene elektrische Effekt — Auftreten einer elektrischen Potentialdifferenz an den Enden eines ferromagnetischen Drahtes bei Änderung seiner Magnetisierung — tritt entgegen unserer früheren Beobachtung auch am Permalloy auf. Er entzieht sich bei diesem Material leicht der Feststellung, weil dank der steilen Magnetisierungskurve des Permalloy der Stromstoß so kurzzeitig ablaufen kann, daß der Lautsprecher nicht mehr anspricht. Herr v. Auwers hat (siehe Nachtrag) den elektrischen Effekt auch gefunden und beim Permalloy sein scheinbares Verschwinden in Abhängigkeit von der Feldstärke direkt verfolgen können. Ob auch vollkommen ideales (magnetostriktionsfreies) Permalloy den Effekt zeigen würde, ist noch nicht festgestellt. Dementsprechend ist auch noch nicht, wie wir früher annahmen, der direkte Zusammenhang unseres Effektes mit der Magnetostriktion gesichert, und die Anschauung von Gerlach und Lertes, daß der Barkhauseneffekt auf Magnetostriktion zurückgehe, bleibt vorerst unwidersprochen.

2. Ist das Drahtmaterial etwas tordiert, so besitzt die Magnetisierung eine zirkulare Komponente, deren Änderung — worauf Matteucci zuerst hinwies — natürlich einen Induktionsstoß zur Folge hat. Man könnte, wie uns Herr Prof. Gerlach freundlicherweise mitteilte, daran denken, daß

solche Torsionen auch im makroskopisch untordierten Material stets vorhanden sind und entsprechend den von uns beobachteten Effekt zur Folge haben. Dieser Erklärung steht zunächst unsere Beobachtung entgegen, daß der Effekt wesentlich durch Ausglühen eines kalt gezogenen Drahtes vergrößert wird, während die Torsionen beim Ausglühen wohl sicher zurückgehen müßten. Im ganzen folgt aber aus den eben genannten Tatsachen, daß Endgültiges über die Natur des elektrischen Effektes wohl erst zu sagen ist, wenn quantitative Untersuchungen über seine Stärke vorliegen im Verhältnis zur Intensität des Barkhauseneffektes unter verschiedenen Versuchsbedingungen und an verschiedenen Materialien.

3. Bei neuen Versuchen über die Elektronenzentrifugierung durch longitudinale Schallwellen, die unter Verzicht auf Umpanzerung im freien Erdfeld vorgenommen wurden, zeigte sich ein definierter Einfluß der Stellung der Drahtachse zur Inklinationsrichtung: Der Effekt ging bei allen nicht ferromagnetischen Versuchsmaterialien durch ein steiles Minimum bei Parallelstellung des Drahtes zum Erdfelde. Bei den ferromagnetischen Materialien war die Gesamtstärke des Effektes um Zehnerpotenzen größer und das Minimum viel weniger ausgeprägt. Diese Beobachtung legte nahe, den Effekt im definiert feldfreien Raume zu untersuchen und vor allem die Ferromagnetika *hier* zu entmagnetisieren, um Induktionswirkungen des Erdfeldes bzw. des remanenten Eigenfeldes auszuschalten. Während diese Versuche bei uns in Vorbereitung waren, sind sie im Laboratorium von Herrn v. Auwers schon ausgeführt worden (siehe Nachtrag). Sie haben ergeben, daß tatsächlich nach exakter Kompensation des Erdfeldes und sauberer Entmagnetisierung nichts mehr im Lautsprecher zu hören ist. Damit hat sich unsere anfängliche Vermutung, daß es sich schon bei diesem Effekt um das Zentrifugieren von Elektronen handelt, nicht bestätigt. Dies Ergebnis wird verständlich, wenn man in einer groben Überschlagsrechnung eine Abschätzung versucht, um wieviel ein Induktionseffekt durch das Erdfeld in der Spulenschleife, deren eine Berandung der schwingende Draht bildet, den Tolmaneffekt überwiegen dürfte. Die Rechnung führt dazu, daß der Erdfeldeffekt um einige Zehnerpotenzen größer ausfällt.

Es soll in einer Dissertation geklärt werden, wieweit Schlüpfungseffekt zwischen Elektronen und Metallgitter — hervorgerufen durch longitudinale Schallwellen — experimentell faßbar sind, und wieweit andererseits sich die neue akustische Methode als Nullmethode zur Bestimmung der Inklinationsrichtung des Erdfeldes bewährt.

4. Als interessante experimentelle Resultate, deren Deutung noch weiterer Untersuchungen bedarf, bestehen jetzt die folgenden:

a) Bei Änderung der Magnetisierung eines ferromagnetischen Drahtes tritt an dessen Enden eine elektrische Potentialdifferenz (Verschiebungsstromstoß) auf. Dieser neue elektrische Effekt zeigt, im Lautsprecher abgehört, denselben Klangcharakter wie der bekannte Barkhauseneffekt.

b) Schwingt eine remanent magnetische Saite im feldfreien Raum, so tritt in ihr eine elektrische Wechselspannung von gleicher Frequenz wie die elastische Schwingung auf.

Im Laboratorium des Herrn v. Auwers sind diese Fragen in experimenteller Bearbeitung; über einige bisher vorliegende Resultate wird in dem folgenden Nachtrag berichtet.

Göttingen, II. Physikalisches Institut und Institut für angewandte Elektrizität der Universität.

Nachtrag.

Für die Frage nach dem Wesen des Ummagnetisierungsprozesses, die zurzeit in verschiedenen Kristallgittertheorien im Fluß ist (Akulov, Becker, Heisenberg, Mahayani, Mc Keehan u. a.), kann jede neue Erscheinung von ausschlaggebender Bedeutung werden. Deshalb verdienen die interessanten magnetischen Ergebnisse, zu denen die Herren v. Hippel und Stierstadt aus ihrer allgemeinen gittertheoretischen Fragestellung heraus gekommen sind, gerade vom Standpunkt des Ferromagnetismus aus besondere Beachtung.

Bestimmend für das Nachmachen der mitgeteilten Versuche war der Wunsch, die beschriebenen Erscheinungen aus eigener Erfahrung kennenzulernen. Es sei gestattet, im folgenden einige Ergebnisse zu den Punkten 1 und 3 der vorstehenden Notiz mitzuteilen.

Zu 3. Bei dem Versuch der im Raum schwingenden Saite fällt auf, wie schon die Herren v. Hippel und Stierstadt oben erwähnen, daß bei gleicher Amplitude der Saiten die Lautstärke bei ferromagnetischen Materialien diejenige nicht ferromagnetischer weit übertrifft; ferner ist eine Abhängigkeit von der Orientierung zum Erdfeld unverkennbar. Das zeigt, daß es sich um die Überlagerung zweier Erscheinungen handelt, von denen die eine, der Ton nichtferromagnetischer Saiten, in erster Annäherung dem normalen Induktionsvorgang im Erdfeld zuzuschreiben ist, da sie bei Parallelorientierung zu den Kraftlinien des Erdfeldes praktisch verschwindet (Fig. 5), während die andere, der Ton ferromagnetischer Saiten, das *Wesentliche* der einen der von den Herren v. Hippel und Stierstadt aufgefundenen Erscheinungen in Reinkultur zeigt, da sie auch

im feldfreien Raum erhalten bleibt, solange die Saite remanenten Magnetismus aufweist.

Die naheliegende Frage, ob eine im feldfreien Raum entmagnetisierte ferromagnetische Saite den Effekt zeigt oder nicht, entscheidet das Experiment im negativen Sinne: eine *unmagnetische* ferromagnetische Saite verhält sich genau wie eine nichtferromagnetische Saite, zeigt also nur dann einen Effekt, wenn Kraftlinien eines äußeren Feldes geschnitten werden.

Die Feldabhängigkeit dieser neuen Erscheinung, die hier der Kürze halber als „Saiteneffekt" bezeichnet sei, läßt sich leicht verfolgen und von

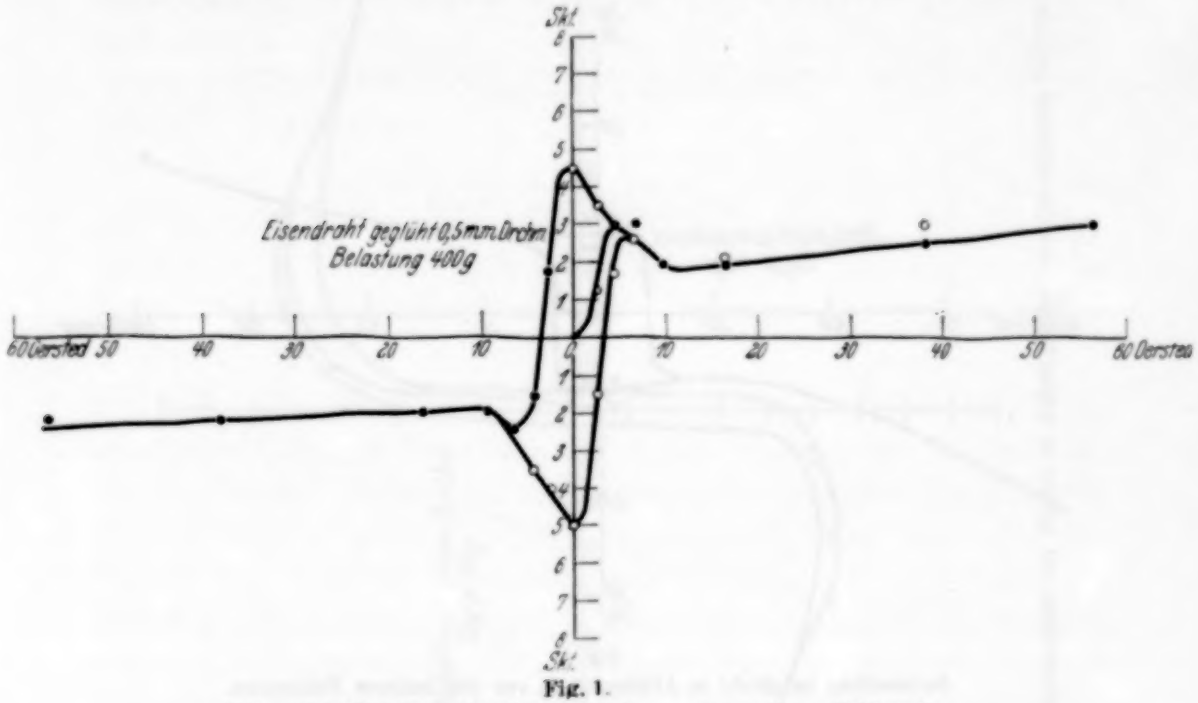


Fig. 1.
Saiteneffekt bei Eisen in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke.

dem obenerwähnten Induktionsvorgang der im Felde schwingenden Saite, der als „Randeffekt" abgekürzt sei, trennen.

Von den Ergebnissen seien einstweilen einige Bilder für verschiedene Materialien wiedergegeben; als Ordinaten sind die am Röhrengalvanometer beobachteten Ausschläge bei gleicher erregter Anfangssaitenamplitude aufgetragen, als Abszisse die Feldstärken, die der ruhenden Saite parallel orientiert sind, um den Randeffekt auf sein Minimum — Null — herabzudrücken. Fig. 1 gibt eine derartige Messung für Eisen, Fig. 2 für Stahl Fig. 3a und b für Nickel, Fig. 4 für Permalloy wieder. Zum Vergleich zeigt Fig. 5 den reinen Randeffekt eines Messingdrahtes bei verschiedenen Orientierungen in der Ebene des magnetischen Meridians.

Bei beiden Formen ist zu berücksichtigen, daß das Röhrenvoltmeter integrierend mißt, die von der mechanischen Spannung und der Feldstärke abhängige Dämpfung also ausschlaggebend in die Ordinate eingeht. Messungen, die nur die erste Amplitude berücksichtigen, sind im Gange.

Bemerkenswert — in seiner Bedeutung aber noch ungeklärt — ist der Unterschied der Astenden, die keinem restlichen überlagerten[1]) Randeffekt zuzuschreiben sind, in den Fig. 1 und 4. Die starke Spannungsabhängigkeit der Kurven zeigt besonders Fig. 4 (Permalloy), die fast den ganzen Übergang vom Eisentypus zum Nickeltypus enthält. Nähere An-

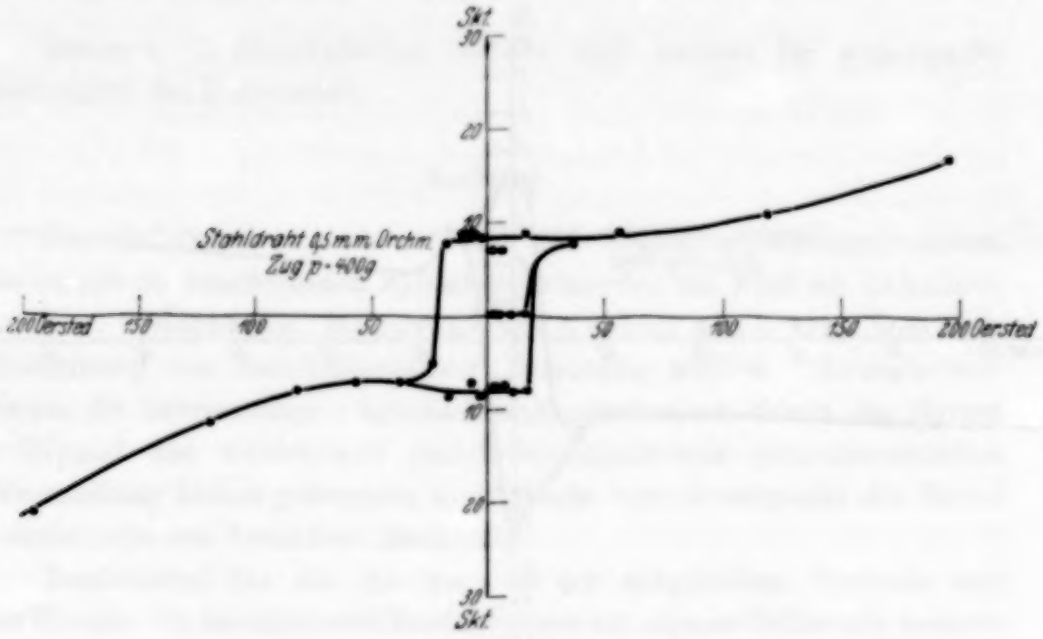


Fig. 2.
Saiteneffekt bei Stahl in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke.

gaben seien späteren Mitteilungen vorbehalten. Äußerlich erinnern die Kurven sehr an die Änderung der Magnetisierung durch mechanische Beanspruchungen, wie Zug[2]) und Torsion[3]), was *für* die unter 2. diskutierte Erklärung spräche, zumal die Änderung der Magnetisierung durch Zug bei weichen Materialien größer ist als bei harten[2]).

---

[1]) Die Saiten wurden in einem starken Felde in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen nach der Methode von Fig. 5 zum Erdfeld parallel gerichtet, so daß der Randeffekt streng ausgeschaltet war. Trotzdem war der Wert Null bei ferromagnetischen Drähten nie erreichbar.

[2]) Vgl. z. B. E. Warburg, Pogg. Ann. **139**, 499, 1870.

[3]) Vgl. z. B. H. Bouasse u. Berthier, Ann. chim. phys. (8) **10**, 199, 1907.

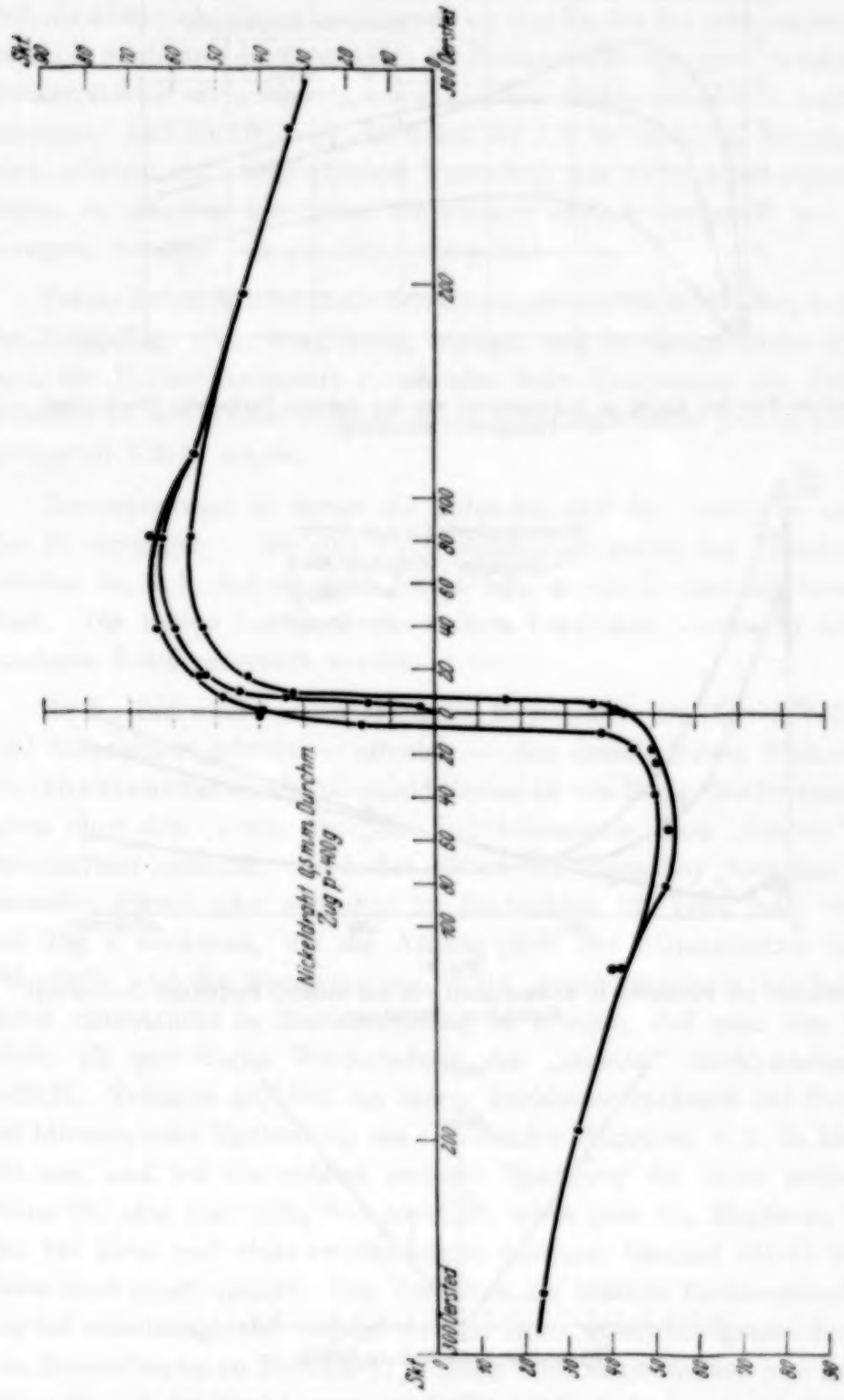


Fig. 3a. Saiteneffekt bei Nickel in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke.

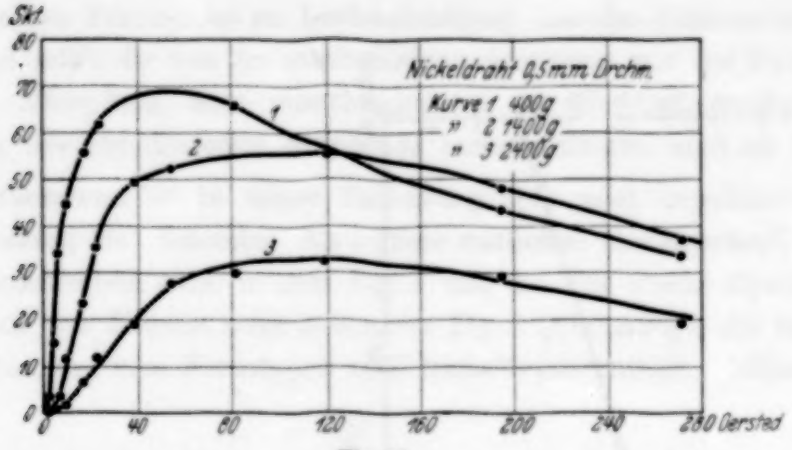


Fig. 3 b.
Saiteneffekt bei Nickel in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke (Neukurven). Parameter: Belastung.

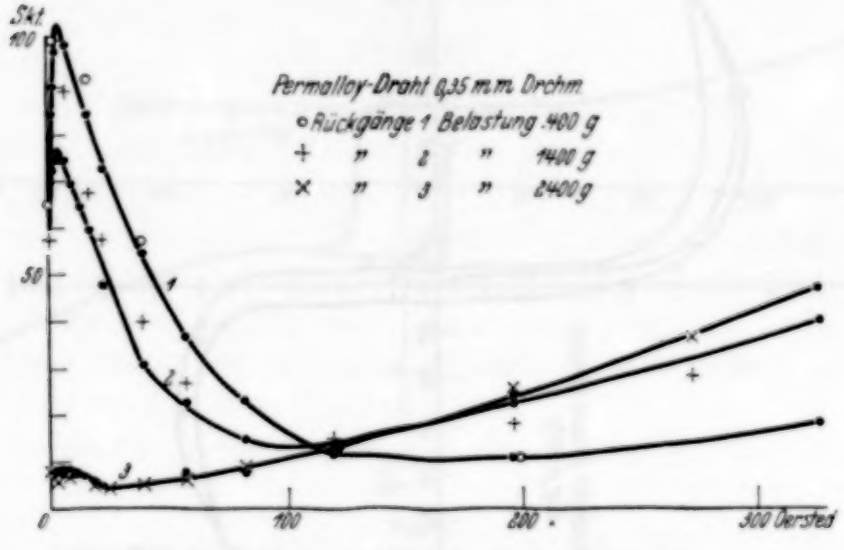


Fig. 4.
Saiteneffekt bei Permalloy in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke (Neukurven). Parameter: Belastung.

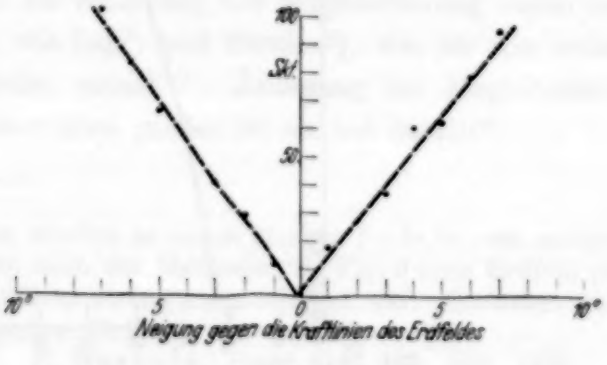


Fig. 5.
Randeffekt in Abhängigkeit von der Neigung der Saite zu den Kraftlinien eines äußeren Feldes.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist es geglückt nachzuweisen, daß die elektrische Potentialdifferenz an den Enden der ferromagnetischen Saiten in der *Oktave* des Grundtons der Saite auftritt, und zwar in schwachen Feldern stärker als in starken, wie es eine rein magnetoelastische Auffassung erfordert. Daß die Oktave nicht durch die Art der Erregung hervorgerufen wird, scheint aus völlig gleichen Versuchen mit nicht ferromagnetischen Saiten zu erhellen, bei denen die Oktave niemals erscheint, wie es der Erregung der Saite in der Mitte entspricht.

Ferner haben longitudinale Schwingungsversuche an Stäben, bei denen der Randeffekt völlig ausschaltet, ergeben, daß ferromagnetische Stäbe je nach der Unterstützungsart verschieden hohe Frequenzen der Potentialdifferenz an den Enden ergeben, nicht ferromagnetische jedoch nicht den geringsten Effekt zeigen.

Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß die Oktave — entgegen den Erwartungen — um eine Viertelwellenlänge gegen den Grundton verschoben ist, d. h. daß sie einen Bauch hat, wo ein Knoten des Grundtons liegt. Die Belege hierfür, sowie weitere Ergebnisse werden in einer besonderen Notiz mitgeteilt werden.

Zu 1. Ein zweites, sehr elegantes Experiment der Herren v. Hippel und Stierstadt erlaubt — offenbar — den unmittelbaren Nachweis des Barkhauseneffektes als Potentialdifferenz an den Enden des Ferromagnetikums ohne den Umweg über eine Induktionsspule, kurz „innerer" Barkhauseneffekt genannt. Daß der Effekt bei Permalloy bisweilen leicht, bisweilen schwer oder gar nicht zu beobachten ist, kann man vielleicht aus Fig. 4 verstehen, die die Abhängigkeit des Saiteneffektes von der Feldstärke und der Spannung wiedergibt, wenn es erlaubt ist, beide dadurch miteinander in Zusammenhang zu bringen, daß man den Saiteneffekt als periodische Wiederholung des „inneren" Barkhauseneffektes auffaßt. Tatsache ist, daß das innere Barkhausengeräusch bei Permalloy bei hinreichender Entfernung des rotierenden Magneten, d. h. in kleineren Feldern, und bei hinreichend geringer Spannung der Saite mühelos zu hören ist, aber fast völlig verschwindet, wenn man den Magneten bis auf den für Eisen und Stahl zweckmäßigen geringen Abstand nähert oder die Saite mechanisch spannt. Das Verhalten des inneren Barkhauseneffektes, das im einzelnen leicht verfolgt werden kann, entspricht genau der Fig. 4 des Saiteneffektes an Permalloy; je „loser" (im magnetischen und mechanischen Sinne) der Draht ummagnetisiert wird, desto lauter ist der Effekt zu hören: bei Steigerung des Magnetfeldes schrumpft das zeitlich aus-

gedehnte Geräusch mehr und mehr zu einem immer kürzeren Stoß zusammen, der schließlich der akustischen Beobachtung entgeht; ebenso wird das Phänomen bei Steigerung der mechanischen Beanspruchung immer lautschwächer.

Erwähnt sei noch, daß bei ungespanntem Permalloy das Geräusch schon bei langsamem Kippen des Drahtes im Erdfeld gut zu hören ist.

Für longitudinal erregte Stäbe aus Messing und Eisen gilt in allen Fällen das gleiche, wie für transversal schwingende Saiten.

Berlin-Siemensstadt, Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über die Ionisierungsprozesse der α-Strahlen und ihre Messung im Millikan-Kondensator.

Von **Gerhard Schmidt** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. August 1931.)

Mit einer Apparatur, die im Prinzip ein Millikanscher Kondensator ist, wird die Ionisierungskurve der α-Strahlen von Polonium aufgenommen, indem ein Öltröpfchen durch seine Umladungen pro Zeiteinheit die Ionisierungsstärke an verschiedenen Stellen der Reichweite mißt. Die beobachtete Umladungshäufigkeit des Öltröpfchens wird mit der Gesamtzahl von Ionen verglichen, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen durch das elektrische Feld an das Tröpfchen geführt werden können. Aus dem Prozentsatz der auftretenden doppelt geladenen Ionen ergibt sich für die Polonium-α-Strahlen die relative Ionisierungswahrscheinlichkeit im *K*-Niveau für Luft.

Einleitung.

Die Ionisierungsfähigkeit eines parallelen und homogenen α-Strahlenbündels ist bekanntlich längs seines Weges verschieden, und zwar in der Weise, daß die Ionisation pro Wegeinheit mit abnehmender Geschwindigkeit bis zu einem Maximum zunimmt, um dann jenseits des Maximums allmählich gegen Null abzufallen. Die übliche Methode, die Ionisation in Abhängigkeit von der durchlaufenen Bahnstrecke, also in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des α-Strahles zu messen, rührt von H. W. Bragg[1]) her. Im Prinzip wird hierbei das α-Strahlenpräparat mit Hilfe fein regulierbarer Verstellungen in verschiedene Entfernungen von einem Kondensator sehr geringer Tiefe gebracht und die Ionisationsstärke in demselben gemessen. Später wurde an Stelle der Abstandsänderung des Präparats die Druckänderung zwischen Präparat und Kondensator verwendet, was den Vorteil bietet, daß die geometrischen Bedingungen während des ganzen Versuches unverändert bleiben. In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode für die Aufnahme der Braggschen Kurve ausgearbeitet, bei der ein Öltröpfchen im Millikanschen Kondensator[2]) durch seine Umladungen pro Zeiteinheit die Ionisationsstärke an verschiedenen Stellen

[1]) H. W. Bragg, Phil. Mag. (6) **8**, 719, 1904; H. Geiger, ZS. f. Phys. **8**, 45, 1922.

[2]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **32**, 349, 1909.

der Reichweite mißt. Voraussetzung hierfür ist, daß die Wahrscheinlichkeit der Ladungsänderung des Tröpfchens proportional der Ionendichte in seiner unmittelbaren Nähe ist. Diese Voraussetzung wurde durch verschiedene Versuche geprüft und bestätigt. Neben einer Ionisationskurve der α-Strahlen von Polonium, die diese Methode aufzunehmen gestattete, ergibt sie außerdem noch einige Aussagen über die Häufigkeit und die Deutung des Auftretens doppelt geladener Ionen und über die differentielle Ionisation der α-Strahlen längs ihrer Reichweite.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen der von Millikan und seinen Schülern[1]) verwendeten nachgebildet; doch sind einige für die spezielle Untersuchung notwendige Abänderungen vorgenommen worden. Die Apparatur besteht im Prinzip aus dem Millikankondensator nebst zugehörigen Hilfsapparaten und einem gegen den Kondensator luftdicht abgeschlossenen Raum, in dem sich die Strahlenquelle befindet. Durch entsprechende Variation des Druckes in diesem Raum kann das Tröpfchen im Millikankondensator an jede gewünschte Stelle der Reichweite gebracht werden, wobei der Druck im Kondensator selbst auf einem passend gewählten konstanten Wert gehalten wird. Nach einigen Vorversuchen wurde die in Fig. 1 abgebildete Apparatur gewählt. Die Figur ist, abgesehen von den Glaszuführungen, maßstabgetreu.

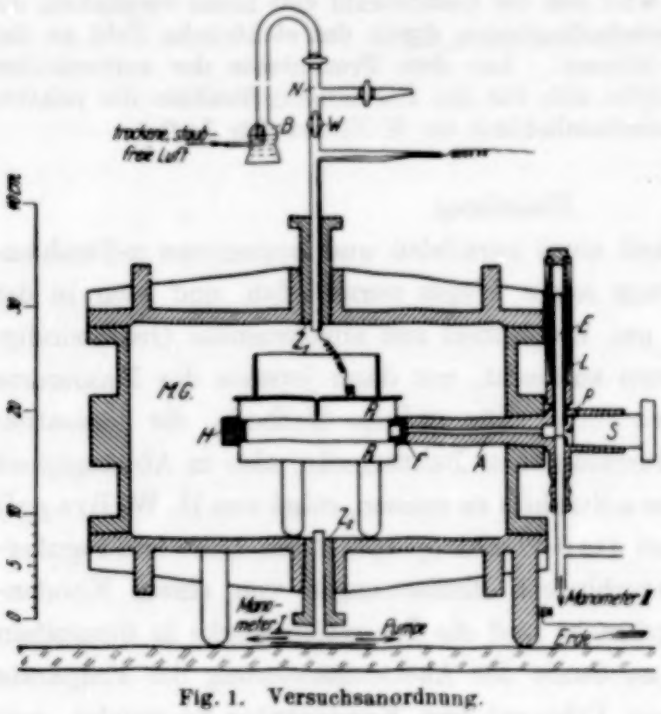


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Der Kondensator besteht aus zwei kreisrunden Messingplatten P_1 und P_2 von 75 mm Durchmesser, deren Innenflächen gut poliert sind. In die obere Platte ist axial ein Loch von einem Durchmesser von 0,1 mm

[1]) R. A. Millikan, V. H. Gottschalk, M. J. Kelley, Phys. Rev. **15**, 157, 1920.

gestochen, durch das die Öltröpfchen in den Kondensator gelangen können. Der Plattenabstand von 10 mm ist durch einen dazwischen gelegten Hartgummiring H gegeben. Der Meßkondensator ist auf drei Füßen innerhalb eines großen evakuierbaren zylindrischen Messinggehäuses MG von 200 mm innerem Durchmesser und von 20 mm Wandstärke montiert. Das Messinggehäuse gewährleistet einen ausreichenden Schutz gegen äußere thermische Einflüsse und einen schnellen Ausgleich bei Druckveränderungen. Es steht mit drei Füßen auf einer großen kreisrunden Glasplatte und besitzt drei radiale Schliffe, von denen nur einer in der Zeichnung sichtbar ist, und zwei axiale Schliffe. Die Achsen der drei radialen Schliffe liegen in der horizontalen Symmetrieebene der beiden Kondensatorplatten. In die beiden axialen Schliffe Z_1 und Z_2 werden die Zuführungen zum Einlassen der Öltröpfchen bzw. zum Evakuieren des Messinggehäuses und des Kondensators eingesetzt. Die zwei nicht eingezeichneten radialen Schliffe dienten zur Fassung der Fenster für die Beleuchtung und Beobachtung der Öltröpfchen; der dritte Schliff trug ein aus massivem Messing ausgebohrtes Ansatzrohr A von 215 mm Länge und 13 mm äußerem Durchmesser. Es ragte bis etwa 4 mm an den Kondensator heran. Das dem Kondensator zugewendete Ende war mit einer Zaponlackfolie F von 3,85 mm Luftäquivalent luftdicht abgeschlossen, das andere Ende hatte als Abschluß einen Schliff S, der das Präparat P auf einem Nickelstift trug. In das Rohr war zentrisch ein Kanal von 2 mm Durchmesser gebohrt, der als Ausblendung für das in den Kondensator eintretende α-Strahlenbündel diente. Durch eine seitliche Zuführung war ein kleiner Eisenstift E, der den Kern eines elektromagnetischen Ventils bildete, zwischen Präparat und Kanal vorgelegt, so daß die α-Strahlen nicht in den Kondensator eintreten konnten. Der Eisenkern konnte durch Einschalten des Ventils L gehoben werden, wodurch der Durchgang für die Strahlen freigegeben wurde.

Die zu den Messungen verwendeten Öltröpfchen wurden in die Mitte zwischen die beiden Kondensatorplatten gebracht, so daß sie möglichst in der Achse des eintretenden α-Strahlenbündels lagen. Die Zentrierung des Ansatzrohres erfolgte dadurch, daß eine sorgfältig abgedrehte Stahlstange von 2 mm Durchmesser in die Achse des Ansatzrohres eingesetzt und die Lage des sich zwischen den Platten des Kondensators befindlichen Endes der Stange im Fernrohr kontrolliert wurde. Der durch die Ausblendung bestimmte Öffnungskegel der α-Strahlen hatte an der Stelle, wo die Öltröpfchen beobachtet wurden, eine Grundfläche von 10,54 mm², was einem Radius von 1,83 mm entspricht. Die Entfernung vom Präparat zur Folie F betrug 76,3 mm, während der Abstand von der Folie bis zur

Achse des Kondensators, wo sich das Öltröpfchen befand, 42,1 mm war. Das Ansatzrohr *A* konnte unabhängig vom Messinggehäuse evakuiert werden. Den drei radialen Schliffen des Messinggehäuses entsprechend, wurden in den Hartgummiring *H* drei radiale Löcher gebohrt. Der Durchmesser dieser Löcher betrug 8 mm, so daß im Messinggehäuse und zwischen den Platten des Kondensators stets der gleiche Druck herrschte. Der Winkel zwischen Beleuchtungsrichtung und Beobachtungsrichtung betrug 30°, während der Winkel zwischen der Achse des einfallenden α-Strahlenbündels und der Beobachtungsrichtung 90° war. Die Beleuchtung erfolgte mit einer Spiegelbogenlampe „Artisol" der Firma Zeiss-Ikon. Sie besaß eine durch einen Elektromotor betriebene automatische Regulierung der beiden Kohlen, so daß der Bogen ungefähr zwei Stunden an derselben Stelle brannte. Die Stromstärke betrug 22 Amp.; die Bogenspannung 55 Volt. Durch einen Kondensor und zwei Aplanate wurde das Licht des Bogens mit nur geringer Ausblendung in ein nahezu paralleles Lichtbündel von etwa 6 mm Durchmesser gesammelt, das durch den Kondensator hindurchlief, ohne die Kondensatorplatten zu treffen. In den Strahlengang waren zwischen den Kondensator und die einzelnen Aplanate Küvetten mit konzentrierter Lösung von Mohrschem Salz gebracht, um die Wärmestrahlung zu absorbieren. Die Länge der Küvetten betrug zusammen 40 cm. Zur Beobachtung der Beugungsbilder der Öltröpfchen wurde die Dunkelfeldmethode benutzt. Das verwendete Fernrohr besaß eine etwa 45fache Vergrößerung. Die Okularskala des Fernrohres wurde durch eine kleine Lichtquelle schwach beleuchtet.

Der jeweilige Ladungszustand des Öltröpfchens wurde mittels der Schwebemethode geprüft; d. h. durch ein passend gewähltes elektrisches Feld zwischen den Kondensatorplatten — also senkrecht zur α-Strahlenbahn — wurden Öltröpfchen von kleiner Ladung und geeigneter Größe gegen die Schwerkraft schwebend erhalten. Sobald ein Öltröpfchen ein Ion einfängt und dadurch seine Ladung ändert, beginnt das Tröpfchen zu fallen oder zu steigen und kann dann durch entsprechende Änderung des elektrischen Feldes wieder zur Schwebe gebracht werden. Die verwendete Fallstrecke betrug 0,6 mm, was 10 Okularskalenteilen entsprach. Die Regulierung des elektrischen Feldes erfolgte in der üblichen Weise. Mittels Kommutator, Stufenschaltung und Potentiometer konnte an die obere Platte des Kondensators (nach Aufhebung der Erdung) jede beliebige positive oder negative Spannung zwischen 0 und 1400 Volt gebracht werden. Die untere Kondensatorplatte war dauernd geerdet. Die Spannung wurde von einer Akkumulatorenbatterie (Varta) geliefert. Die Ablesegenauigkeit

der Spannung betrug 2 Volt. Die Öltröpfchen wurden durch einen mit Klauenöl gefüllten sogenannten medizinischen Zerstäuber B erzeugt, indem trockene staubfreie Luft hindurchgeblasen wurde. Die mit Öltröpfchen versetzte Luft wurde in ein Schleußvolumen N von 4 cm³ geleitet, das sich direkt über dem Messinggehäuse befand. Durch Öffnen des Verbindungshahnes W wurden die Öltröpfchen in das bereits evakuierte Messinggehäuse hineingedrückt. Das weite Verbindungsrohr und die Kleinheit des Schleußvolumens im Vergleich zu dem des Messinggehäuses bedingte es, daß sich unmittelbar nach dem Einlassen der mit Öltröpfchen versetzten Luft gleicher Druck im gesamten Gefäß einstellte. Um möglichst

Fig. 2a.
Sauberes Präparat.

Fig. 2b.
Verschmutztes Präparat.

geringe Anfangsladung der Öltröpfchen zu erhalten, was wesentlich ist, um jede Ladungsänderung sicher feststellen zu können, wurde der Weg vom Zerstäuber bis zur Beobachtungsstelle der Tröpfchen sehr kurz gewählt. Für die Versuche wurde feinstes Klauenöl, dessen spezifisches Gewicht zu 0,883 bestimmt wurde, benutzt.

Die verwendeten Poloniumpräparate wurden entweder durch Eindampfen mehrerer Tropfen einer starken Poloniumlösung auf einem Nickelstift oder durch Abstreichen von einer stark aktiven Poloniumquelle hergestellt. Die Aktivitäten betrugen $3 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ mg Radiumäquivalent. Sie wurden aus der Größe des Sättigungsstromes in einem geeichten Kondensator bestimmt.

Da die Messungen sich über relativ sehr lange Zeiten (mehrere Monate) erstreckten, mußte sorgfältig darauf geachtet werden, ob die Oberfläche der verwendeten Präparate absolut blank blieb, denn etwaige entstehende Oberflächenverunreinigungen setzen die Reichweite der α-Strahlen herab. Daß solche Einflüsse das langandauernde Arbeiten mit Poloniumpräparaten

erschweren, ist mehrfach in der Literatur angegeben worden[1]). Auch bei dieser Untersuchung wurde festgestellt, daß die mit verschiedenen Präparaten an derselben Reichweitestelle aufgenommenen Messungen nur dann gut übereinstimmten, wenn die verwendeten Präparate nicht vor zu langer Zeit hergestellt worden waren. Die Ursache für diese Erscheinung ist eine allmähliche Verschmutzung der Oberfläche, vielleicht durch Bildung einer Oxydschicht infolge der starken Ionisation in der Nähe der Oberfläche. Der Beweis dafür wurde durch Wilsonaufnahmen der α-Strahlenbahnen erbracht. Während ein frisch hergestelltes Präparat α-Strahlenbahnen gleicher Länge aufweist (Fig. 2a), zeigte eine Aufnahme mit einem vier Monate alten Präparat eine starke Verkürzung einzelner Reichweiten (Fig. 2b). Bei den endgültigen Messungen wurden daher nur frisch hergestellte Präparate mit vollkommen blanker Oberfläche verwendet.

Ausführung der Messung.

Zunächst wurde die Voraussetzung, daß die Umladungshäufigkeit wirklich als Maß für die Ionendichte gewählt werden kann, durch folgende Versuche geprüft. An derselben Stelle der Reichweite wurde die Umladungszahl bei verschiedenen Präparatstärken sowie bei verschiedenen Ausblendungen des in den Kondensator eintretenden α-Strahlenbündels bestimmt. Außerdem wurden bei gleicher Intensität der α-Strahlenquelle, aber bei verschiedenen Drucken im Kondensator und zwar bei 5, 9 und 15 cm Quecksilber ebenfalls an derselben Stelle der Reichweite Umladungsmessungen ausgeführt. Es ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit stets Proportionalität zwischen Umladungszahl pro Zeiteinheit und Ionendichte. Als Beispiel seien die Messungen bei verschiedenen Drucken an der Stelle der Reichweite, wo die α-Strahlen 12,5 mm ihres Weges zurückgelegt hatten, angeführt.

Auf gleichen Druck umgerechnet, zeigen die Werte eine maximale Abweichung von 7%, was mit den statistisch zu erwartenden Schwankungen übereinstimmt, da für jede Versuchsreihe etwa 200 Umladungen gezählt wurden.

Tabelle 1.

Druck im Kondensator cm	Beobachtete Umladungszahl pro Stunde	Auf 76 cm Hg umgerechnet
5,2	39,5	578
9,0	73,7	622
15,0	114,2	579

[1]) F. Joliot u. T. Onoda, Journ. de phys. 9. 175. 1928.

Für die Aufnahme der Ionisierungskurve wurde folgendermaßen verfahren: Nachdem das Poloniumpräparat in den Schliff S eingesetzt worden war, wurde zunächst im Kondensator und im Ansatzrohr der für die Messung gewünschte Druck eingestellt. Nach der Druckeinstellung wurden durch Öffnen des Verbindungshahnes W einige Öltröpfchen über das Schleußvolumen N in den Kondensator eingelassen. Fast alle Messungen wurden bei einem Druck im Kondensator von $p_K = 15$ cm Quecksilber ausgeführt; nur in einigen Fällen, wo es sich darum handelte, den Anfang der Reichweitekurve zu erfassen, oder die schon besprochene Prüfung der Abhängigkeit der Umladungszahl von dem Druck durchzuführen, wurde bei anderen Drucken, und zwar bei $p_K = 5$ und 9 cm Quecksilber gearbeitet. Die Drucke p_A im Ansatzrohr wurden je nach der zu untersuchenden Stelle der Reichweite zwischen 1 und 27 cm variiert. Durch Anbringung kleiner Schleußvolumina an dem Messinggehäuse und Ansatzrohr konnte die Genauigkeit der Druckeinstellung stark erhöht werden. Die beim Einlassen der Öltröpfchen auftretende kleine Druckänderung wurde dadurch berücksichtigt, daß z. B. bei den Versuchen mit $p_K = 15$ cm Quecksilber anfänglich auf 14,8 cm Quecksilber ausgepumpt wurde. Hatten einige Öltröpfchen eine für die Versuche geeignete Masse, was durch Messung der Fallzeit im Schwerefeld bestimmt wurde, so wurden sie durch Öffnen des Ventils L der Ionisation der α-Strahlen im feldfreien Kondensatorraum ausgesetzt, so daß sich durch Diffusion einige Ionen anlagerten. Das Ventil wurde daraufhin geschlossen, und es wurde versucht, ein geeignetes Öltröpfchen in der Schwebe zu halten, wobei Öltröpfchen ausgesucht wurden, deren Radien — wie die spätere Rechnung ergab — zwischen $7{,}7 \cdot 10^{-5}$ und $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm lagen. Solchen Tröpfchen entsprechen bei einfacher Ladung Schwebespannungen von 930 bis 380 Volt. Die Brownsche Bewegung derartiger Tröpfchen machte sich erst bei einem Druck von 5 cm etwas bemerkbar. Bei langandauernden Beobachtungen an demselben Tröpfchen wurde gelegentlich eine geringe Massenabnahme, die wahrscheinlich infolge Verdampfens hervorgerufen worden ist, dadurch festgestellt, daß sich die Schwebespannung um etwa 5% kleiner als am Anfang der Messung erwies. War die genaue Schwebespannung ermittelt, so ließ man durch Öffnen des Ventils L die α-Strahlen in den Kondensator eintreten. Sobald das Tröpfchen ein Ion eingefangen hat, beginnt es plötzlich zu steigen oder zu fallen. Durch sofortiges Anlegen einer dem neuen Ladungszustand entsprechenden Spannung konnte das Tröpfchen erneut in den Schwebezustand gebracht werden. Die Dauer der Messungen an einem Tröpfchen schwankte zwischen 30 bis 200 Minuten,

je nachdem wie lange das Tröpfchen im Gesichtsfeld gehalten werden konnte. Da die α-Strahlen während der ganzen Dauer der Messungen in den Kondensator eintraten, mußten die Präparatstärken so gering gewählt werden, daß die Zeit, die zur Einstellung der dem neuen Ladungszustand entsprechenden Schwebespannung benötigt wurde, sehr klein war im Vergleich zu dem mittleren Zeitintervall zwischen zwei Umladungen. Ereignete sich der Fall, daß das Öltröpfchen während der Messung durch Umladung neutral wurde, so wurde für eine Sekunde das elektrische Feld abgeschaltet, so daß sich wieder Ionen durch Diffusion anlagern konnten. Zur Kontrolle des jeweiligen Ladungszustandes des Öltröpfchens wurden von Zeit zu Zeit höhere elektrische Felder (1200 bis 1400 Volt) angelegt und die Steigzeit des Tröpfchens gemessen. Im allgemeinen aber wurde der Ladungszustand aus der jeweiligen Schwebespannung ermittelt. Der Gang der Messung läßt sich am deutlichsten aus der nachfolgenden Tabelle ersehen. Tabelle 2 gibt das Meßprotokoll eines bestimmten Tröpfchens (302) wieder, gemessen an der Reichweitestelle 3,37 cm. Die einzelnen Kolonnen bedeuten: 1. L. Z. laufende Zeit, 2. V_s Schwebespannung, 3. t_g Fallzeit im Schwerefeld, 4. n Ladungszustand (die abgerundeten ganzen Zahlen sind in Klammern beigefügt). Auf die Art der Berechnung soll später eingegangen werden. Das Zeichen ∞ in Spalte 2 zeigt das Neutralwerden des Öltröpfchens an. Die danach vermerkte Ladung wurde durch Ausschalten des Feldes dem Öltröpfchen angelagert.

Tabelle 2.

L. Z.	V_s	t_g	n	L. Z.	V_s	t_g	n
	307	6,8	3,03 (3)	19′ 08″	235		3,97 (4)
0	470	6,5 6,65	1,98 (2)	19 25	308		3,03 (3)
	930		1,0 (1)	22 32	468		1,99 (2)
0′ 48″	472		1,98 (2)	23 45	936		0,99 (1)
	930		1,0 (1)	23 50	∞		0 (0)
4 03	462		2,02 (2)		938		0,99 (1)
4 42	311		2,99 (3)	29 00	∞		0 (0)
5 18	186		5,0 (5)		942		0,99 (1)
7 47	234		3,98 (4)	31 30	∞		0 (0)
8 51	315		2,96 (3)		465		2,0 (2)
9 38	470		1,98 (2)	36 18	311		2,99 (3)
10 16	318		2,93 (3)	36 56	228		4,08 (4)
11 38	458		2,04 (2)	37 51	312		2,98 (3)
13 26	925		1,01 (1)	38 08	468		1,99 (2)
15 44	∞		0 (0)	42 38	935		0,99 (1)
	183		5,10 (5)	45 53	∞		0 (0)
17 53	157		5,94 (6)			6,8 6,7 6,75	
18 38	178		5,23 (5)				

Da zur Beobachtung nur Öltröpfchen benutzt wurden, die maximal sechs Elementarladungen besaßen, so reichte die Meßgenauigkeit der Schwebespannung stets aus, den jeweiligen Ladungszustand eindeutig festzustellen. Dementsprechend zeigt auch die Tabelle, daß die erhaltenen Ladungszustände sehr nahe ganzzahlig sind. Die Ladungsänderung durch Umladung im elektrischen Felde betrug in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle *ein* Elementarquantum; die angeführte Meßreihe enthält einen Fall von Doppelumladung. Auf diese Frage soll später noch näher eingegangen werden.

Der Berechnung der jeweiligen Tröpfchenladung wurden die üblichen Gleichungen zugrunde gelegt. Dabei war zu berücksichtigen, daß die Radien der verwendeten Tröpfchen in der Größenordnung der freien Weglänge der Moleküle des umgebenden Mediums liegen. Somit muß das Stokes-Cunninghamsche Gesetz für die Berechnung der Radien verwendet werden. Es lautet:

$$m g = 6 \pi a \mu v_g \left(1 + \frac{b}{pa}\right)^{-1};$$

dabei bedeutet m die Masse, a den Radius des Öltröpfchens, v_g seine Geschwindigkeit, g die Beschleunigung im Schwerefeld, p den Druck im Kondensator und μ den Reibungskoeffizienten in Luft. Für b wurde der Millikansche Wert von $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ eingesetzt. Wird das Tröpfchen mit der Gesamtladung ne durch ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ in der Schwebe gehalten, so gilt:

$$m g = \tfrac{4}{3} \pi a^3 (\sigma - \varrho) g = n e \mathfrak{E}.$$

Für die Anzahl n der Ladungen ergibt sich:

$$n = \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{(\sigma - \varrho) g}{e \mathfrak{E}},$$

wobei $e = 4{,}774.10^{-10}$ elst. Einh. gesetzt wird. σ und ϱ sind die spezifischen Dichten von Öl bzw. von Luft. Die Feldstärke ergibt sich aus der angelegten Spannung V, in Volt gemessen, durch die Beziehung: $\mathfrak{E} = \frac{V}{300 d}$, wo d der Abstand der Kondensatorplatten ist.

Insgesamt wurden in der angegebenen Weise 6337 Umladungen an 23 verschiedenen Stellen der Reichweite der α-Strahlen beobachtet. Das durchschnittliche Intervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Umladungen betrug 105 Sekunden. Alle Messungen wurden auf einen Druck

im Kondensator von 15 cm Quecksilber und auf eine Präparatstärke von $4{,}52 \cdot 10^{-3}$ mg umgerechnet. Um nämlich an den Stellen verschieden starker Ionisation eine für die Beobachtung geeignete Umladungshäufigkeit zu erhalten, wurde mit Poloniumpräparaten verschiedener Intensität gearbeitet. So betrug die Präparatstärke für die Messungen am Anfang der Reichweite, wo bei den kleineren Drucken von 5 und 9 cm Quecksilber gemessen wurde, das 4- bis 5-fache der Intensität des Präparats, das für die Stelle der Reichweite verwendet wurde, wo das Maximum der Ionisation lag. Der Anschluß der mit verschiedenen geeichten Präparaten durchgemessenen Gebiete wurde dadurch erreicht, daß der letzte mit einem Präparat ermittelte Meßpunkt nochmals mit dem neuen Präparat bestimmt wurde. In dieser Weise wurde sichergestellt, daß die Geometrie der Ausblendung bei der Herausnahme und Wiedereinsetzung des Schliffes S ungeändert geblieben war. Zur Erhöhun der Meßgenauigkeit sind an verschiedenen Stellen der Reichweite die Umladungsmessungen in einem Zeitraum von mehreren Monaten wiederholt worden, so daß diese Punkte durch eine größere Zahl von Beobachtungen belegt sind. Für einige Meßpunkte am Ende der Reichweite wurden bei der Wiederholung der Messungen statt der Druckerhöhung im Ansatzrohr A Aluminiumfolien zur Verkürzung der Reichweiten verwendet. Die Folien wurden sorgfältig in Luftäquivalenten durch Wilsonaufnahmen geeicht.

Ergebnisse.

1. Ionisationskurve. Die gesamten Meßresultate sind in Fig. 3 zusammengestellt. Die Abszisse bedeutet die durchlaufene Strecke der α-Strahlen, bezogen auf 760 mm Druck, während die Ordinate die Umladungszahl pro Stunde anzeigt, bezogen auf 15 cm Druck im Kondensator und auf eine Präparatstärke von $4{,}52 \cdot 10^{-3}$ mg Radiumäquivalent.

Fig. 4 wurde aus der Fig. 3 durch Mittelung erhalten. Im allgemeinen wurden nur Ordinaten, die zu gleichen Abszissen gehörten, gemittelt. Nur in dem Gebiet langsamer Ionisationsänderung wurden einige Punkte zusammengefaßt, deren Abszissen sich maximal um 0,8 mm unterschieden. Hier ist jeder Punkt mindestens mit 200 Umladungen belegt; einzelne Punkte sind aus mehr als 400 Messungen hergeleitet. Die Kurve zeigt das typische Aussehen einer Ionisierungskurve für homogene α-Strahlen. Die Schwankungen der einzelnen Punkte sind statistischer Natur. Wegen des angestrebten Nachweises von wirklichen Doppelumladungen mußte mit sehr geringer Präparatstärke gearbeitet werden, so daß die Belegung

eines Punktes mit einigen hundert Umladungen schon etwa 15 Stunden erforderte.

2. Zahl der Umladungen und differentielle Ionisation. Da mit genau geeichten Poloniumpräparaten gearbeitet wurde und der Eintrittskegel der α-Strahlen bekannt war, so läßt sich für eine bestimmte Stelle der Reichweite die pro Zentimeter Luftstrecke pro Zeiteinheit insgesamt erzeugte Ionenzahl berechnen, wenn man noch die von *einem* α-Strahl pro Zentimeter ausgelöste Anzahl von Ionen kennt. Diese Anzahl f kann z. B. der von Kohlrausch[1]) auf Grund der Briggschen Messungen für Normalluft

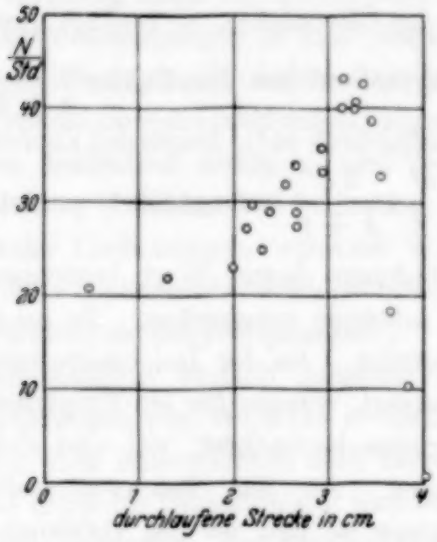


Fig. 3.
Ungemittelte Ionisationskurve.

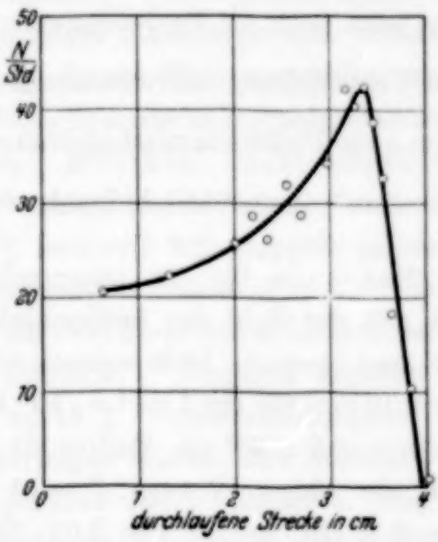


Fig. 4.
Gemittelte Ionisationskurve.

zusammengestellten Tabelle entnommen werden, wobei natürlich auf den im Kondensator herrschenden Druck und auf Zimmertemperatur umgerechnet werden muß.

Sieht man andererseits zunächst von der Störung des elektrischen Feldes durch das Öltröpfchen in seiner unmittelbaren Nähe ab und betrachtet das Feld als homogen und senkrecht zu den Kondensatorplatten, so ist ohne weiteres folgendes klar. Durch das Feld können nur diejenigen Ionen an das Tröpfchen gezogen werden, die in dem Zylinder erzeugt sind, dessen Querschnitt durch den Durchmesser des Öltröpfchens und dessen Höhe durch den Durchmesser des Eintrittskegels der α-Strahlen an der Stelle, wo sich das Öltröpfchen befindet, bestimmt ist. Bezeichnet $2a$ den Durch-

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Radioaktivität, Akadem. Verlagsgesellschaft, S. 631. Leipzig 1928.

messer des Öltröpfchens, $2r$ den Durchmesser des Öffnungskegels der α-Strahlen, so sind in dem definierten Zylinder von der Gesamtzahl N der pro Zeiteinheit eintretenden α-Strahlen der Bruchteil a/r längs der Strecke $2a$ wirksam. Jeder dieser α-Strahlen erzeugt dabei auf dem Wege $2a$ eine Anzahl von Ionen, die gleich $\mathfrak{k} \cdot 2a$ ist, also die gesamte Zahl von Ionen, die in dem genannten Zylinder erzeugt wird, ist $N \cdot \mathfrak{k} \cdot \frac{2a^2}{r} t$, wo t die Beobachtungsdauer bedeutet. Von diesen Ionen werden durch das elektrische Feld nur die Hälfte an das Tröpfchen gezogen, während die andere Hälfte naturgemäß an die Kondensatorplatten geführt wird. Berücksichtigt man jetzt noch die Feldverzerrung durch das Öltröpfchen, so bedingt diese eine Vergrößerung des wirksamen „Ionenzylinders" um den Faktor $\frac{3\varepsilon}{\varepsilon+2}$, wenn ε die Dielektrizitätskonstante des Öltröpfchens ist[1]). Insgesamt können also durch das Feld J Ionen $J = N\mathfrak{k}\frac{a^2}{r} t \frac{3\varepsilon}{\varepsilon+2}$ herangeführt werden.

Man kann für ein untersuchtes Tröpfchen diesen Wert berechnen und mit der Zahl der beobachteten Umladungen vergleichen. Es seien hier zwei spezielle Fälle zahlenmäßig angeführt. An der Reichweitestelle von 2,18 cm, für die $\mathfrak{k} = 1{,}6 \cdot 10^4$ Ionen beträgt, wurden für ein Tröpfchen von $a = 6{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm Radius 61 Umladungen beobachtet, während sich nach der obigen Formel $J = 51$ berechnet. An der Reichweitestelle $R = 3{,}29$ cm, wo für $\mathfrak{k} = 2{,}52 \cdot 10^4$ zu setzen ist und wo das verwandte Öltröpfchen einen Radius $a = 6{,}07 \cdot 10^{-5}$ cm hatte, wurden 53 Umladungen beobachtet, während die Berechnung 37,4 ergibt. Nun sind ja bei so kleinen Beobachtungszahlen, auf die man notwendigerweise für *ein und dasselbe* Tröpfchen beschränkt ist, die statistischen Schwankungen noch sehr erheblich; aber die an verschiedenen Reichweitestellen durchgeführten Vergleiche der beobachteten und errechneten Umladungen haben fast ausnahmslos ergeben, daß die an einem Tröpfchen beobachteten Umladungszahlen etwas größer sind als die berechneten. Wenn man die gemittelten Werte der Fig. 4 zugrunde legt, so unterscheiden sich die beobachteten und berechneten Werte mit relativ guter Konstanz um den Faktor 1,2 bis 1,4. Worauf diese Vergrößerung zurückzuführen ist, läßt sich nicht

---

[1]) Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ε für das zur Erzeugung der Öltröpfchen verwendete Klauenöl wurde im Laboratorium von Dr. R. Vieweg an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt freundlicherweise durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Für ε ergab sich dabei der abgerundete Wert $\varepsilon = 2{,}2$.

ohne weiteres entscheiden; durch Diffusion kann sie wohl nicht zustande kommen, worauf in der Diskussion noch zurückgekommen werden soll. Jedenfalls beweist die größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen der Umladungszahl des Öltröpfchens und der Größe J, daß nur Ionen an das Tröpfchen gelangen können, die unmittelbar an derjenigen Reichweitestelle erzeugt werden, für die die jeweiligen Messungen durchgeführt wurden.

3. Doppelte Umladungen. Die genaue Bestimmung des Ladungszustandes ergibt zugleich die Anzahl der doppelten Umladungen und ihre Verteilung längs der Reichweite der α-Strahlen. Über die Häufigkeit von Doppelumladungen in Luft liegen einige ältere Messungen vor. Franck und Westphal[1]) haben bei Ionisierung durch Röntgenstrahlen einige Prozent Doppelumladungen festgestellt, dagegen keinerlei Doppelumladungen bei Ionisation durch α- und β-Strahlen. Millikan, Gottschalk und Kelley[2]) fanden bei Ionisation mit α-Strahlen in Luft ebenfalls nur einfache Umladungen, während Wilkins[3]) maximal 2% doppelt geladener Ionen beobachtete, wobei es offen gelassen werden mußte, ob es sich hierbei wirklich um doppelt geladene Ionen oder um zwei unmittelbar hintereinander eingefangene einfach geladene Ionen handelte. Dagegen ergaben die Messungen von Wilkins in Helium bis zu 15% Doppelumladungen. Von den hier untersuchten 6337 Ladungsänderungen waren 6294 einfache und 43 doppelte Umladungen, und zwar 24 positive und 19 negative. Da, wie oben angegeben, das durchschnittliche Zeitintervall zwischen zwei Ladungsänderungen 105 Sekunden betrug, und zwei innerhalb 0,5 Sekunden hintereinander folgende Umladungen sicher nicht mehr zu trennen waren, so sind mindestens 0,5% *scheinbare* Doppelumladungen zu erwarten. Gefunden wurden 0,67%. Es könnten also maximal 1,7‰ wirkliche Doppelumladungen vorhanden sein, die sich praktisch gleichmäßig auf positive und negative Ladungen verteilen. Eine Abhängigkeit der Anzahl doppelter Umladungen von der Reichweite der α-Strahlen ist nicht festgestellt worden. Doch ist die Zahl der beobachteten Doppelumladungen und der in Betracht gezogene Geschwindigkeitsbereich viel zu klein, um irgendeinen sicheren Schluß hierüber ziehen zu können. Ein Ladungssprung von mehr als zwei Einheiten ist in zwei Fällen beobachtet worden. Die Ladungsänderungen erfolgten um drei bzw. vier positive Ladungen. Was das Vorzeichen der

[1]) J. Franck u. W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. 1909, S. 146.
[2]) R. A. Millikan, V. H. Gottschalk, M. J. Kelley, Phys. Rev. **15**, 157, 1920.
[3]) R. T. Wilkins, ebenda (2) **19**, 210, 1922.

einfachen Umladungen betrifft, so wurden 3424 positive und 2913 negative Umladungen festgestellt. Da, wie schon gezeigt worden ist, bei diesen Umladungsvorgängen praktisch nur diejenigen Ionen an das Tröpfchen gelangen, die in dem durch die Tröpfchengröße und den Öffnungswinkel des α-Strahlenbündels definierten sehr kleinen Luftzylinder erzeugt und durch das elektrische Feld an das Tröpfchen herangezogen werden, so müssen kleine Unsymmetrien in der Lage des Tröpfchens die relative Zahl der angelagerten positiven und negativen Ionen beeinflussen. Daher kommt dem beobachteten Überschuß von positiven Umladungen keinerlei prinzipielle Bedeutung zu..

Bei der Aufladung des Öltröpfchens im *feldfreien* Raum durch Diffusion wurden insgesamt 584 positive und 801 negative Aufladungen beobachtet. Der Unterschied in der Anzahl der Aufladungen für die beiden Ionenarten ist hier wohl in der Verschiedenheit des Diffusionskoeffizienten für positive und negative Ionen begründet.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Aus der mit der hier beschriebenen Methode aufgenommenen Ionisationskurve für Polonium—α-Strahlen in Luft lassen sich folgende Resultate ableiten. Das Verhältnis von maximaler zu anfänglicher Ionisation der α-Strahlen wird durch Extrapolation der erhaltenen Kurve bis zum Anfang des Weges der α-Strahlen ermittelt und ergibt sich zu 2,1 : 1. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit den nach ganz anderen Methoden gewonnenen Resultaten. Nach Geiger[1]) ist dieses Verhältnis 2 : 1, nach J. Curie[2]) 2,2 : 1. Die Schwankung der Reichweite am Ende der Kurve, in der üblichen Weise durch den Abstand des Maximums vom eingezeichneten geradlinigen Ende definiert, beträgt 5,0 bis 5,5 mm; sie ist also merklich größer als die, welche sich z. B. aus Wilsonaufnahmen ergibt[3]). Ohne diesem Resultat bei der relativ geringen Zahl von Meßpunkten zu viel Gewicht beizulegen, läßt sich doch folgendes sagen: Da das Öltröpfchen ein praktisch unendlich kleines Elektroskop darstellt, und da, wie gezeigt, nur Ionen an das Tröpfchen gelangen, die in Richtung der laufenden α-Strahlen in unmittelbarster Nähe des Tröpfchens erzeugt sind, so kann das größere Schwankungsgebiet wohl kaum durch mangelnde Ausblendung oder ähnliche Fehlerquellen bedingt sein. Vielmehr dürfte der Hauptgrund

[1]) H. Geiger, ZS. f. Phys. **8**, 45, 1922.
[2]) J. Curie, Ann. d. phys. **3**, 299, 1925.
[3]) J. Curie u. P. Mercier, Journ. de phys. (6) **7**, 289, 1926.

dafür darin zu suchen sein, daß die Form der Ionisierungskurve eines einzelnen α-Teilchens in dem letzten Zentimeter seiner Bahn durch die Umladungsprozesse, die das α-Teilchen erfährt, kompliziert wird. Infolgedessen muß die Abhängigkeit der Ionisierungsdichte von der Geschwindigkeit in diesem Gebiet eine andere sein als im ersten Teil der Kurve. Dafür sprechen besonders neue Messungen von Blackett und Champion[1]), in denen gezeigt wird, daß in dem Gebiet von 0,5 bis 1 cm die Reichweite nicht proportional v^3, sondern langsamer als v^2 anwächst. Da nun jede gemessene Ionisationskurve eine Überlagerung der verschiedenen Einzelionisationskurven darstellt, ist nicht zu erwarten, daß der geradlinige Abfall am Ende der Kurve mit dem entsprechenden Verlauf von Zählkurven übereinstimmt. Auf diese Tatsache ist besonders von J. Curie[2]) hingewiesen worden, die für die Ionisationskurve von Polonium—α-Strahlen in Luft ein Streugebiet von 4,6 mm angibt. Gibson und Eyring[3]) erhielten ein Streugebiet von etwa 5,5 mm, also das gleiche wie in der vorliegenden Arbeit, obwohl sie nach einer ganz anderen Methode arbeiteten. Bei Belegung der einzelnen Meßpunkte mit einer sehr großen Zahl von Umladungsbeobachtungen, was allerdings recht mühsam und zeitraubend wäre, müßte die hier benutzte Methode wegen der Schärfe der Ausblendung einen besonders zuverlässigen Wert für die Streuung am Ende der Reichweite geben. Da außerdem die Zahl der wirksamen α-Strahlen genau bekannt ist, so ließe sich vielleicht durch Vergleich mit einer exakten Zählkurve ein Einblick in den Verlauf der Ionisationskurve des *einzelnen* α-Teilchens gewinnen.

2. Der Vergleich der Zahl der Ionen, die unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse, der Stärke des Präparats und der Störung des Feldes durch das Öltröpfchen von dem elektrischen Feld an das Tröpfchen geführt werden können, mit der Zahl der beobachteten Umladungen hat ergeben, daß diese beiden Werte größenordnungsmäßig gut übereinstimmen. Daß die Anzahl der beobachteten Umladungen im Mittel um den Faktor von 1,2 bis 1,4 größer ist als der berechnete Wert, kann wohl kaum durch Ionendiffusion veranlaßt sein. Denn wegen der Kleinheit des Tröpfchens gegenüber dem Raumgebiet, aus dem das elektrische Feld Ionen an das Öltröpfchen führt, müssen praktisch ebenso viel Ionen aus dem maßgebenden Raum herausdiffundieren als durch Diffusion von außen hineingelangen.

---

[1]) P. M. S. Blackett u. F. C. Champion, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 380, 1930.

[2]) J. Curie, Ann. d. Phys. **3**, 299, 1925.

[3]) G. E. Gibson u. H. Eyring, Phys. Rev. **30**, 553, 1927.

Da in die Berechnung der Umladungshäufigkeit der Radius des Öltröpfchens quadratisch eingeht, da ferner die berechnete differentielle Ionisierung $\mathfrak{k}$ auch unter gewissen Vernachlässigungen gewonnen wird, so können die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung möglicherweise einfach auf mangelnder Genauigkeit der verfügbaren Daten beruhen. Man könnte daher erwarten, durch genaue Messungen der Tröpfchengröße und der Umladungshäufigkeit eine direkte und dabei bessere Bestimmung der Größe $\mathfrak{k}$ für verschiedene Stellen der Reichweite zu erzielen, als es bisher auf dem indirekten Wege durch Messung der Energieänderung des α-Teilchens möglich war.

3. Was das Auftreten von doppelt geladenen Ionen in Luft bei Ionisation durch α-Strahlen betrifft, so haben unsere Messungen gezeigt, daß maximal $1{,}7\,^0/_{00}$ wahre Doppelumladungen vorhanden sein können. Dieses Resultat beweist, daß α-Strahlen in Luftmolekülen außerordentlich selten eine Ionisierung im K-Niveau hervorrufen. Denn wie besonders Auger[1]) gezeigt hat, ist bei Anregung im K-Niveau der Prozentsatz der Anregungsprozesse, der zur charakteristischen Elektronenemission führt (Rosseland-Effekt), gegenüber dem Anteil an Fluoreszenzstrahlenemission um so größer, je kleiner die Ordnungszahl des angeregten Atoms ist. Für Argon fand Auger, daß bei Ionisation im K-Niveau in 93% der Fälle ein strahlungsloser Übergang mit gleichzeitiger Emission eines L-, M- usw. Elektrons stattfindet, und dieses Resultat ist von F. Kirchner[2]) bestätigt worden. Man müßte daher erwarten, daß in Luft eine Anregung im K-Niveau praktisch 100%ig zu strahlungslosen Übergängen und gleichzeitiger charakteristischer Elektronenemission führt. Nun ist es ohne weiteres klar, daß jede solche Elektronenemission ein doppelt positiv geladenes Ion liefern muß. Das besagt aber, daß wir aus der erhaltenen Zahl von positiven Doppelumladungen auf die Wahrscheinlichkeit der Ionisation der α-Strahlen im K-Niveau von Luftmolekülen schließen können[3]). Aus unseren Meßergebnissen folgt nun, daß diese Wahrscheinlichkeit relativ zur Wahrscheinlichkeit der Ionisation im L-Niveau (äußere Elektronen) sehr klein ist. Allerdings stellt der Prozentsatz von $1{,}7\,^0/_{00}$ nicht das wirkliche Verhältnis von primärer innerer zu äußerer Anregung dar, da ja bekanntlich bei Ionisation durch α-Strahlen in leichten Elementen die sekundäre Ionisation, die praktisch nur äußere Elektronen auslösen kann, das Zwei- bis Dreifache der primären Ionisation ausmacht. Berücksichtigt man das,

[1]) P. Auger, C. R. **182**, 773, 1926; Journ. de phys. **6**, 205, 1925.
[2]) F. Kirchner, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **8**, 22, 1927.
[3]) L. Meitner, Naturw. **19**, 497, 1931.

so erhöht sich das Verhältnis der primären K-Ionisation zur primären L-Ionisation auf etwa $6‰$, wobei dieser Wert eine obere Grenze darstellt. Dieser Befund läßt sich mit einer von H. Bethe[1]) entwickelten quantenmechanischen Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie vergleichen, in der auf Grund der Stoßtheorie von Born[2]) neben anderen Problemen auch die Frage der Wahrscheinlichkeit der Anregung in einer inneren Schale behandelt wird. Überschlägt man auf Grund der Betheschen Formel und der von ihm berechneten Anregungsfaktoren, z. B. für Stickstoff, das Verhältnis der Ionisierungswahrscheinlichkeiten im K- und L-Niveau, so erhält man größenordnungsmäßig einige Promille in guter Übereinstimmung mit dem hier für Luft beobachteten Wert.

Zusammenfassung.

1. Es wird mittels einer Apparatur, die im Prinzip ein Millikanscher Kondensator ist, gezeigt, daß die Umladungswahrscheinlichkeit eines suspendierten Öltröpfchens proportional der in seiner unmittelbarsten Nähe erzeugten Ionendichte ist. Dementsprechend stellt das Öltröpfchen ein sehr kleines Elektroskop dar, das z. B. für die Aufnahme der Ionisierungskurve von α-Strahlen sehr geeignet ist.

2. Die nach dieser Methode erhaltene Ionisationskurve von Polonium-α-Strahlen in Luft steht in guter Übereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen älteren Meßergebnissen. Der Streubereich am Ende der Reichweite beträgt maximal 5,5 mm in guter Übereinstimmung mit den neuesten Messungen von Gibson und Eyring.

3. Es wird gezeigt, daß die Zahl der beobachteten Umladungshäufigkeit des Öltröpfchens größenordnungsmäßig gut mit der Gesamtzahl von Ionen übereinstimmt, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen durch das elektrische Feld an das Tröpfchen an der betreffenden Reichweitestelle geführt werden können. Die beobachteten Werte sind um einen Faktor von 1,2 bis 1,4 größer als die berechneten, was möglicherweise auf Ungenauigkeit der der Rechnung zugrunde gelegten Daten zurückgeführt werden muß. Da in die Rechnung die differentielle Ionisation $\mathfrak{k}$ der α-Strahlen eingeht, so bietet die exakte Messung der Umladungshäufigkeit an Tröpfchen genau bekannter Größe einen direkten Weg, die differentielle Ionisation an verschiedenen Stellen der Reichweite des α-Teilchens zu bestimmen.

---

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) **5**, 325, 1930.
[2]) M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

4. Sprungweise Ladungsänderungen des Öltröpfchens um zwei Elementarquanten treten nur äußerst selten auf. Von den beobachteten 0,67% Doppelumladungen können maximal 1,7‰ wahre Doppelumladungen sein, also auf Einfangen eines doppelt geladenen Ions beruhen. Aus dem Prozentsatz der auftretenden doppelt geladenen Ionen ergibt sich durch eine einfache Überlegung für die betrachteten α-Strahlen die relative Ionisierungswahrscheinlichkeit im *K*-Niveau für Luft. Der gefundene Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit der nach der Theorie von Bethe zu erwartenden Wahrscheinlichkeit.

Die vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-radioaktiven Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, in der Zeit von Ostern 1927 bis Ostern 1930 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Frau Prof. Dr. L. Meitner, für die Anregung zu dieser Arbeit, die vielen wertvollen Ratschläge und das stetige Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Ferromagnetismus und Phasengestaltung im Zweistoffsystem Nickel—Mangan.

Von **Seiji Kaya** und **A. Kussmann** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931.)

Die Nickel—Mangan-Legierungen zwischen 12 und 40% Mn, die im gewöhnlichen Zustand nur schwach ferromagnetisch bzw. paramagnetisch sind, lassen sich durch eine tagelange Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb 450° in einen stark ferromagnetischen Zustand überführen. Bei den Legierungen um 23% Mn steigt durch diese Behandlung der Sättigungswert der Magnetisierung von $4\pi J_\infty \sim 300$ auf $4\pi J_\infty = 7400$ an und erreicht somit eine Magnetisierbarkeit, die um 20% höher ist als die des reinen Nickels. Gleichzeitig nimmt die elektrische Leitfähigkeit stark zu. Durch Glühen bei hohen Temperaturen und rasches Abkühlen können die anomalen magnetischen und elektrischen Eigenschaften wieder zum Verschwinden gebracht werden. Es wird gezeigt, daß die Umwandlung des schwach magnetischen in den ferromagnetischen Zustand in homogener Phase ohne Umkristallisation verläuft und als die Ausbildung einer geordneten Verteilung der beiden Atomarten im Raumgitter entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung Ni_3Mn (= 23,7 Mn) angesehen werden kann. Der Verlauf der Umwandlung und das Teildiagramm der Ni—Mn-Legierungen bis 40% Mn wird durch magnetische, elektrische, metallographische und röntgenographische Messungen festgelegt.

1. *Einleitung.* Die Frage, ob und in welcher Weise der Ferromagnetismus der Metalle, Legierungen und chemischen Verbindungen an eine bestimmte Raumgitterkonfiguration geknüpft ist, ist neuerdings im Anschluß an die Heisenbergsche[1]) Theorie wieder mehrfach diskutiert worden. Zum experimentellen Studium dieser Frage eignen sich besonders diejenigen Stoffe, bei denen eine allmähliche Überführung vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand möglich ist. Materialien dieser Art sind etwa die Eisenoxyde, für die man den Zusammenhang zwischen Ferromagnetismus und elektrischer Leitfähigkeit auch kürzlich neu geprüft[2]) hat. Weiterhin gehören zu diesen Stoffen die sogenannten Heuslerschen Legierungen, die unter bestimmten Bedingungen (ausgezeichnete stöchiometrische Zusammensetzung, langdauernde Wärmebehandlung) ebenfalls vom Paramagnetismus zum Ferromagnetismus übergehen. Die für diese Legierungen schon von Heusler, Richarz, Take und Mitarbeitern[3])

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928; vgl. auch O. v. Auwers, Phys. ZS. **29**, 921, 1928.

[2]) Vgl. K. Ghosh, ZS. f. Phys. **68**, 566, 1831; H. Sachse, ZS. f. phys. Chem. **9**, 83, 1930.

[3]) Vgl. O. Heusler, ZS. f. anorg. Chem. **171**, 126, 1928.

ausgesprochene Vermutung, daß der Ferromagnetismus hier mit der Bildung einer komplizierten Manganverbindung zusammenhänge, hat durch die neueren Untersuchungen von E. Persson[1]) viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Leider kommen jedoch auch Ausnahmen und umgekehrte Fälle vor, und der komplizierte Bau des Dreistoffsystems Al—Cu—Mn, dem diese Legierungen angehören, scheint einer endgültigen Klärung doch erhebliche Schwierigkeiten in den Weg zu legen. Im folgenden sei über einige Untersuchungen an dem binären System Nickel—Mangan berichtet, bei dem die Verfasser dieselben magnetischen Anomalien wie bei den Heuslerschen Legierungen nachweisen konnten, während gleichzeitig die metallkundliche Untersuchung — außer der Berichtigung des Zustandsdiagramms — eindeutige Schlüsse über einen hier vorhandenen Zusammenhang der magnetischen Erscheinungen mit der Konstitution liefern konnte.

Untersuchungen über die Nickel—Mangan-Legierungen liegen bisher nur wenige vor. Das Zustandsdiagramm Ni—Mn wurde von Zemczuzny, Urasow und Rykowskow[2]) aufgestellt, die im flüssigen und auch im festen Zustand — wenigstens oberhalb 800° — völlige Mischbarkeit gefunden haben. Durch Dourdine[3]) wurde im festen Zustand eine Reihe von Haltepunkten nachgewiesen. Gray[4]) hat an Proben bis zu 30% Mangan die magnetischen Eigenschaften untersucht und gefunden, daß sie je nach der Wärmebehandlung sehr verschieden sind. Schließlich haben Gumlich, Steinhaus, Kussmann und Scharnow[5]) die Anfangspermeabilität von Legierungen bis zu etwa 20% Mangan gemessen.

2. *Herstellung der Legierungen, Meßmethoden.* Zur Untersuchung der Legierungsreihe Ni—Mn wurden insgesamt 30 Proben mit Mangangehalten von 0 bis 50% durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle hergestellt. Das als Ausgangsmaterial verwandte Nickel war teils elektrolytisch abgeschiedenes, teils technisch reines Material, wobei sich praktisch keinerlei Unterschied in den erhaltenen Resultaten zeigte; das Mangan (Kahlbaum) war nach dem Goldschmidtverfahren hergestellt. Die Analyse, freundlicher-

[1]) E. Persson, ZS. f. Phys. **57**, 115, 1929.

[2]) S. Zemczuzny, G. Urasow, A. Rykowskow, ZS. f. anorg. Chem. **57**, 263, 1908.

[3]) F. Dourdine, Rev. Met. **12**, 125, 1915.

[4]) A. Gray, Phil. Mag. **24**, 1, 1912.

[5]) E. Gumlich, W. Steinhaus, A. Kussmann u. B. Scharnow, Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 83, 1928.

weise von Herrn Dr. Scharnow durchgeführt, ergab folgende Hauptverunreinigungen der Ausgangsmaterialien:

Elektrolytnickel	0,81 Co,	0,13 Fe,	0,04 Cu,	0,01 C
Technisches Nickel	0,91 Co,	0,27 Fe,	0,10 Cu,	0,14 C, 0,21 Mn
Mangan	0,73 Al,	0,53 Fe,	0,50 Cu,	0,68 Si

Das Schmelzen der Proben erfolgte in Tiegeln aus der keramischen Masse D 4 (Staatliche Porzellanmanufaktur, Berlin), und zwar bis zu einem Gehalt von 25% Mangan in einem Hochfrequenz-Vakuumofen, bei höheren Mangangehalten in einem Kohlerohrofen unter einer Wasserstoffatmosphäre. Die erhaltenen Reguli wurden durch vielstündiges Glühen bei Temperaturen von etwa 1000° homogenisiert und zu zylindrischen Stäben verarbeitet[1]).

Von jeder Probe wurden die magnetischen und elektrischen Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen gemessen, und zwar der spezifisch elektrische Widerstand, der Sättigungswert der Magnetisierung $4\pi J_\infty$, die Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_c$ und die Temperatur des Verschwindens der Magnetisierung. Dabei erfolgte die Messung des Sättigungswertes für die höherprozentigen Legierungen nach der Jochisthmusmethode von Gumlich bei $\mathfrak{H} = 7000$ Gauß, für die manganärmeren Proben in freier Spule bei $\mathfrak{H} = 1000$ Gauß, während die Koerzitivkraft magnetometrisch ermittelt wurde. Bei den bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen wurde die Temperatur durch eine Wasserkühlung konstant gehalten.

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung, bei denen sich die Proben entweder in Kühlgefäßen oder in einem elektrisch geheizten Ofen befanden, erfolgten bei zwei verschiedenen Feldstärken; einmal wurde ein extrem niedriges Feld (etwa 10^{-5} Oe) benutzt, da dann der Abfall der Magnetisierungsintensität in der Nähe des Curiepunktes sehr steil ist und eine genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur erlaubt. Als Meßanordnung diente eine Wechselstrommethode mit Verstärkereinrichtung. Die zweite Messung bei hohen Feldstärken (zwischen $\mathfrak{H} = 500$ bis 1000 Oe) erfolgte nach der ballistischen Methode.

---

[1]) Die Legierungen unterhalb 20% Mangan ließen sich noch gut kalt hämmern. Dagegen machte die Herstellung der höherprozentigen Proben erhebliche Schwierigkeiten: Die Schmelze hatte Neigung zu starken Seigerungen; die Reguli waren im kalten Zustand außerordentlich spröde, und bei jeder Wärmebehandlung verdampfte etwas Mangan aus den obersten Schichten der Probe. Man mußte sich daher hier mit kurzen Proben begnügen, die aus dem Innern eines Regulus herausgeschliffen waren und ferner darauf achten, daß nach jeder Wärmebehandlung die manganarme Oberflächenschicht entfernt wurde.

Die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes sowie die Aufnahme der Temperaturwiderstandskurven wurde in bekannter Weise durch Strom- und Spannungsmessung mit Hilfe angelöteter Potentialdrähte durchgeführt.

Über die metallographische und röntgenographische Untersuchung wird weiter unten im Text gesprochen werden.

3. *Experimentelle Ergebnisse I.* Durch eine Reihe von Vorversuchen wurde gezeigt, daß die physikalischen Eigenschaften der Ni—Mn-Legierungen außerordentlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig sind. Zur

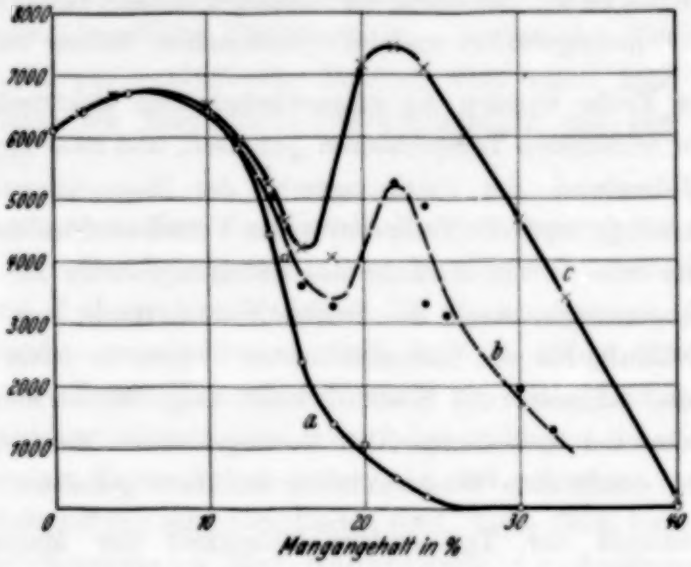


Fig. 1. Sättigungsmagnetisierung $4\pi J_\infty$ von Ni—Mn-Legierungen a) nach rascher Abkühlung, b) nach langsamer Abkühlung, c) nach dreitägiger Temperung.

Schaffung vergleichbarer Resultate wurden daher an sämtlichen Proben drei genau definierte Wärmebehandlungen durchgeführt. Sie sind in den folgenden Figuren und Zahlentafeln mit a), b) und c) bezeichnet und bedeuten:

a) bei 900° eine Stunde geglüht und dann in Wasser abgeschreckt (Fixierung des bei dieser Temperatur stabilen Zustandes);

b) bei 900° eine Stunde geglüht und bis zur Raumtemperatur langsam abgekühlt (Abkühlungsgeschwindigkeit pro Stunde rund 50°);

c) nach der langsamen Abkühlung (siehe oben) drei Tage bei 430° getempert.

Alle Wärmebehandlungen wurden mit Vakuum vorgenommen.

Die Fig. 1, 2 und 3 und im Auszug Tabelle 1 geben nun den Verlauf der Sättigungsmagnetisierung, des spezifischen elektrischen Widerstandes

Tabelle 1.
Magnetische und elektrische Eigenschaften der Nickel—Mangan-Legierungen.

Zusammensetzung %		Sättigungswert $4\pi J_\infty$ in CGS		Spez. elekt. Widerstand in Ohm pro m/mm²		Curiepunkt °C	
		a) rasch abgekühlt	c) getempert	a) rasch abgekühlt	c) getempert	a) rasch abgekühlt	c) getempert
100 Ni	0 Mn	6100	6100	0,08	0,08	363°	363°
98	2	6400	6400	0,12	0,12	335	335
96	4	6700	6700	0,15	0,15	308	309
90	10	6400	6450	0,27	0,27	242	248
88	12	5900	6195	0,35	0,35	196	215
86	14	4430	5250	0,41	0,41	136	161
85	15	4050	4600	0,44	0,42	95	120
84	16	2350	4250	0,46	0,43	—	370
82	18	1400	4050	0,47	0,45	—	335
80	20	1020	7100	0,65	0,43	50	435
78	22	520	7450	0,66	0,39	—	495
76	24	125	7050	0,76	0,39	0	495
70	30	—	4600	0,88	0,62	unter — 180	550
67	33	—	3400	0,92	0,70	—	540
60	40	—	80	1,0	0,98	—	540

und der magnetischen Umwandlungstemperatur der Ni—Mn-Legierungen in den drei wärmebehandelten Zuständen wieder.

Betrachten wir zunächst die magnetischen Eigenschaften der Nickel—Mangan-Legierungen nach rascher Abkühlung, so zeigt die Kurve der Sättigungswerte (Fig. 1, Kurve *a*) vom Nickel ausgehend ($4\pi J = 6100$) einen Anstieg, erreicht bei etwa 10% Mn ein Maximum und fällt dann mit steigender Mangankonzentration stetig ab, um für die Raumtemperatur bei etwa 24 bis 25% Mn durch die Nullinie zu gehen. In diesem Zustand sind also die Nickel—Mangan-Legierungen oberhalb 25% Mangan nicht mehr ferromagnetisch, sondern nur noch paramagnetisch[1]).

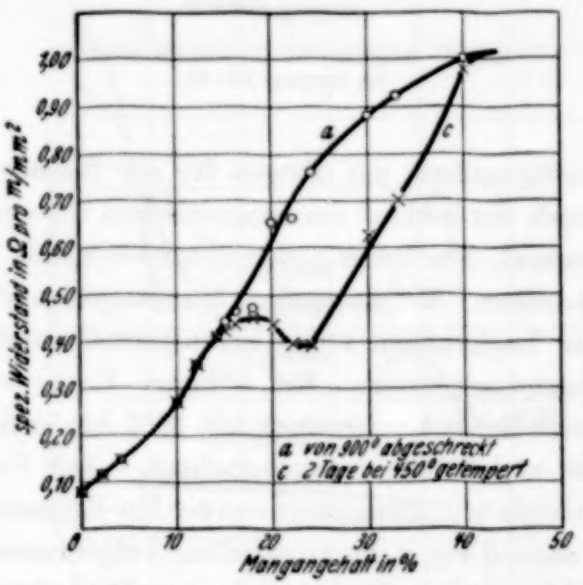


Fig. 2. Spezifischer elektrischer Widerstand von Ni—Mn-Legierungen.

[1]) Ein bei Proben mit höherer Konzentration auch bei raschem Abkühlen noch manchmal verbleibender Rest von Ferromagnetismus — bei $\mathfrak{H} = 7000$ Oe wurden Suszeptibilitäten zwischen $\chi = 10^{-5}$ und $\chi = 10^{-4}$ gemessen — kann zwanglos auf nicht genügend rasche Abkühlung zurückgeführt werden.

Diese Grenze stimmt auch mit den Daten überein, die im Schrifttum für die Magnetisierbarkeit im System Nickel—Mangan angegeben werden.

Den Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei den rasch abgekühlten Proben zeigt Fig. 2, Kurve *a*). Der Widerstand steigt von 0,08 Ω m/mm² bei Elektrolytnickel mit dem Manganzusatz auf einer schwach gekrümmten Kurve an, wie es charakteristisch ist für die Bildung einer homogenen festen Lösung. Erst bei etwa 30% Mn zeigt die Widerstandskurve einen weiteren Knick, der als Zeichen des Auftretens einer neuen Phase in dem Zweistoffsystem Ni—Mn gewertet werden muß.

Auch die sonstigen Eigenschaften der Nickel-Manganlegierungen unterhalb 30% Mn, wie etwa der Verlauf der Härte und der Festigkeitseigenschaften, zeigen in diesem Zustand das typische Bild der festen Lösung eines ferromagnetischen Metalls mit einer anderen Komponente. So bleibt beispielsweise die Koerzitivkraft konstant, bzw. wird durch den Manganzusatz noch etwas herabgesetzt, was nach einer von A. Kussmann und B. Scharnow[1]) aufgestellten Regel über den Zusammenhang der Koerzitivkraft mit dem Gefügeaufbau ein Beweis für die Existenz homogener Mischkristalle ist. Auch der Verlauf des magnetischen Umwandlungspunktes ist vollkommen normal. Für unser Elektrolytnickel wurde der Umwandlungspunkt zu 363° gemessen. Mit steigendem Mangangehalt wird die Umwandlungstemperatur der Legierungen stetig herabgesesetzt und erreicht bei etwa 24% Mn die Raumtemperatur. Mit höheren Konzentrationen sinkt der Curiepunkt rasch tiefer; Legierungen mit 30% Mn erwiesen sich auch in flüssiger Luft als nicht mehr ferromagnetisch. Der Verlauf der Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration zeigt Fig. 3, linke Kurve, während Fig. 4 die unmittelbar aufgenommenen Temperaturpermeabilitätskurven einiger Proben bei einer Feldstärke von $\mathfrak{H} \sim 10^{-5}$ Oe wiedergibt.

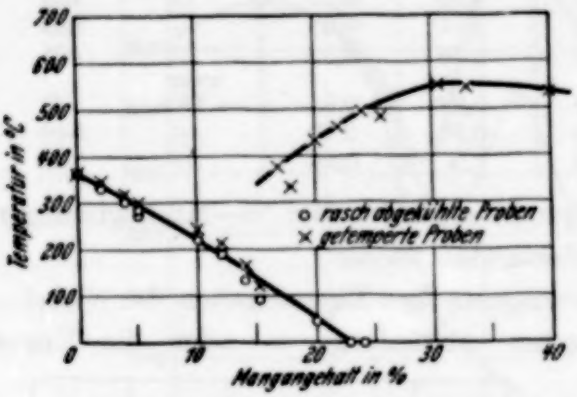


Fig. 3. Magnetische Umwandlungspunkte im System Ni—Mn.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß — abgesehen von dem anfänglichen Ansteigen des Sättigungswertes bei niedrigen Konzentrationen —

[1]) A. Kussmann u. B. Scharnow, ZS. f. Phys. **54**, 1, 1929.

die Ni—Mn-Legierungen im rasch abgekühlten Zustand keinerlei von sonstigen Legierungsreihen abweichende Besonderheiten aufweisen.

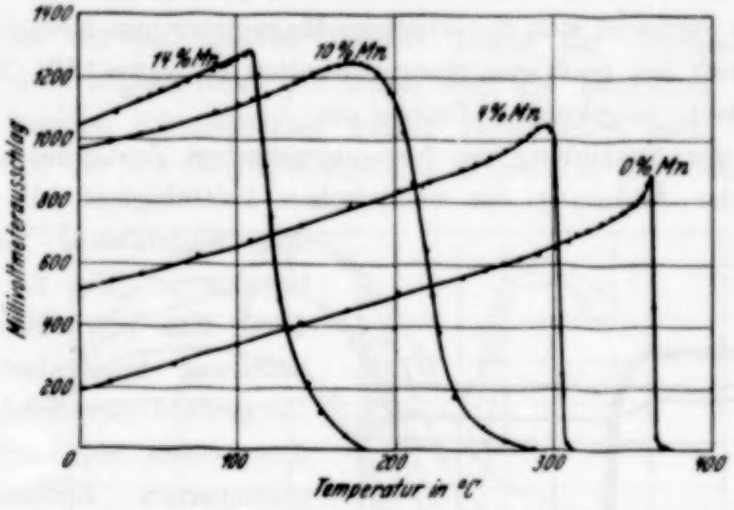


Fig. 4. Magnetisierungs-Temperaturkurven (abgeschreckte Proben).

Vollkommen veränderte physikalische Eigenschaften ergeben sich nun aber, wenn man die Legierungen nicht abschreckt, sondern langsam abkühlt bzw. noch mehrere Tage einem Anlassen bei Temperaturen von etwa 400 bis 450° aussetzt.

Schon im langsam abgekühlten Zustand, d. h. bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 50° pro Stunde, erweisen sich die Legierungen zwischen 25 und 40% Mn, die vorher nur paramagnetisch waren, noch deutlich ferromagnetisch (Fig. 1, Kurve *b*), und dieser Ferromagnetismus nimmt mit der Dauer der Wärmebehandlung mehr und mehr zu. Besonders auffällig ist die Steigerung in dem Bereich zwischen 20 und 25% Mn. Nach etwa zwei-

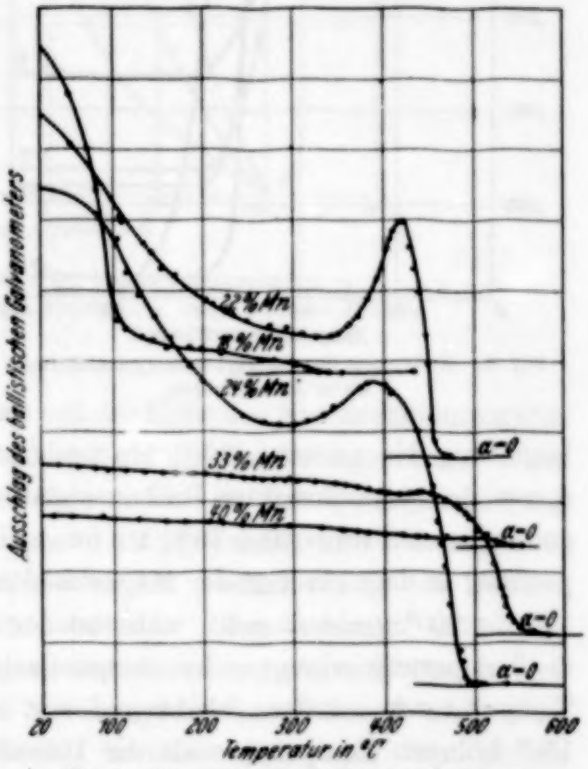


Fig. 5. Magnetisierungs-Temperaturkurven (getemperte Proben).

tägiger Temperung hat der Sättigungswert an der Stelle 24% Mn ein Maximum erreicht, das mit $4\pi J_\infty = 7450$ etwa 20% höher ist als die Sättigungsmagnetisierung des reinen Nickels (vgl. Fig. 1, Kurve *c*). Nach beiden Seiten verflacht sich die erhaltene Magnetisierungs-Konzentrationskurve und läuft bei niedrigen Mangangehalten bei etwa 12% Mn in die Kurve der rasch abgekühlten Proben ein.

Parallel der Ausbildung des ferromagnetischen Zustandes zeigt sich eine erhebliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, die sich in den Widerstands-Konzentrationskurven (Fig. 2, Kurve *c*) durch eine beträchtliche Ausbuchtung bemerkbar macht. Der größte Unterschied zwischen dem rasch abgekühlten und getemperten Zustand tritt wiederum bei etwa 24% Mn auf. Bei diesen Proben hat der elektrische Widerstand durch die zweitägige Wärmebehandlung um etwa 50% abgenommen. Nach höheren (und geringeren) Konzentrationen wird der Unterschied zwischen den Kurven immer geringer und verschwindet bei etwa 12 bzw. 40% Mn.

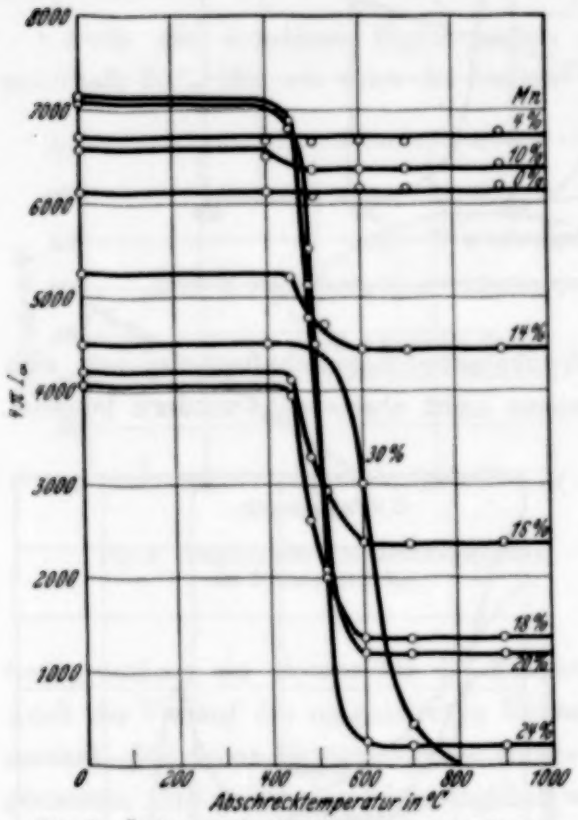


Fig. 6. Änderung der Sättigungsmagnetisierung beim Abschrecken.

Die Aufnahme der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, daß die Curiepunkte der getemperten Legierung bis zu etwa 10% Mn praktisch keine Unterschiede gegenüber denen der abgeschreckten Proben aufweisen. Dagegen zeigen sich bei den getemperten Proben über 15% Mn nunmehr zwei magnetische Umwandlungspunkte, in dem ein Teil der Magnetisierbarkeit dieser Legierungen bei etwa 175 bis 200° verloren geht, während der andere größere Betrag der durch die Temperung erlangten ferromagnetischen Eigenschaften bis zu höheren Temperaturen erhalten bleibt und erst bei etwa 500°, d. h. bei einer rund 150° höheren Temperatur als der Umwandlungspunkt des reinen Nickels verschwindet. Die Lage der magnetischen Umwandlungspunkte der

Legierungen ist aus Tabelle 1 und Fig. 3, rechte Kurve, zu ersehen, während Fig. 5 einige diesen Messungen zugrunde liegende Magnetisierungstemperaturkurven wiedergibt.

Werden die getemperten Proben wieder auf erhöhte Temperatur gebracht und abgeschreckt, so lassen sich die anomalen magnetischen und elektrischen Eigenschaften wieder vollkommen zum Verschwinden bringen, und der ursprüngliche Zustand (Kurven *a*) ist wieder hergestellt.

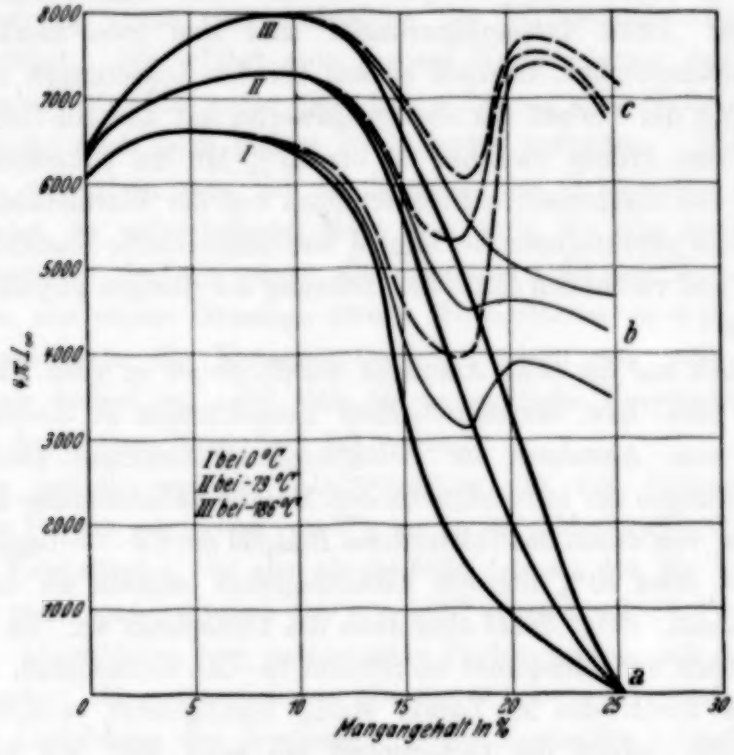


Fig. 7. Sättigungswerte bei tiefen Temperaturen.
a) Rasch abgekühlte, b) langsam abgekühlte, c) getemperte Proben.

Der Zusammenhang dieses Verhaltens mit der Höhe der Abschrecktemperatur ist für den magnetischen Sättigungswert in Fig. 6 wiedergegeben. Beim Abschrecken von etwa 450° an beginnt die Sättigungsmagnetisierung sich gegenüber dem getemperten Zustand zu verändern, und bei etwa 600° ist der Grenzwert erreicht, über den dann bei Abschreckung von höherer Temperatur keine Änderung mehr auftritt. Man erkennt dabei die wichtige Tatsache, daß der Übergang von dem ferromagnetischen in den schwächer ferromagnetischen bzw. paramagnetischen Zustand sich nicht sprungweise in einem Punkte vollzieht, sondern sich über ein ganzes Temperaturintervall von ungefähr 150° erstreckt.

Um die Größe der erlangten Magnetisierungsintensitäten auch bei tiefen Temperaturen zu verfolgen, wurde schließlich der Sättigungswert aller Legierungen in den drei wärmebehandelten Zuständen *a*, *b* und *c* bei 0^0, -79 und -186^0 gemessen. Die gewonnenen Kurven sind in Fig. 7 wiedergegeben.

Über die Änderung der Festigkeitseigenschaften, insbesondere der mechanischen Härte wird gesondert berichtet werden.

Diskussion, experimentelle Ergebnisse II. Aus dem beschriebenen Verhalten der Nickel-Manganlegierungen sind nun zwei merkwürdige Tatsachen herauszuheben, nämlich einmal bei den Legierungen zwischen 0 und 10% Mn der Verlauf des Sättigungswertes mit den Mn-Gehalt und zweitens bei den Proben zwischen 15 bis 40% Mn die außerordentliche Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Wärmebehandlung, d. h. der einmal paramagnetische, einmal ferromagnetische Zustand dieser Legierungen, und verbunden damit die Änderung der übrigen physikalischen Eigenschaften.

In Hinblick auf die erste Anomalie wurde bisher in allen Fällen bei Zusatz eines para- bzw. diamagnetischen Fremdmetalls zu einem Ferromagnetikum eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung beobachtet. Nur bei Legierungen der ferromagnetischen Metalle untereinander kommen Zunahmen vor, von denen das bekannteste Beispiel die Fe—Co-Legierungen sind, die einen etwa 10% höheren Sättigungswert besitzen als das reine Eisen. Gleichzeitig steigt dabei aber auch der Curiepunkt an. Im Gegensatz dazu verläuft der Curiepunkt im System Ni—Mn vollkommen normal, d. h. er wird durch den Mn-Zusatz stetig herabgesetzt, während die Sättigungsmagnetisierung der Legierungen mit rund 10% Mn doch um etwa 1000 Einheiten höher ist als die des reinen Nickels[1]). Eine nähere Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden. Es sei nur festgestellt, daß das Mn als Zusatzelement zum Nickel sich wesentlich anders verhält, wie die anderen Metalle. (Auch bei den Fe—Mn-Legierungen nimmt die Sättigungsmagnetisierung mit dem Mn-Gehalt in ganz normaler Weise stetig ab.

Die zweite Anomalie, d. h. der Übergang des paramagnetischen bzw. schwach ferromagnetischen Zustandes in einen Zustand stärkster

---

[1]) Dieser Effekt kann keinesfalls etwa durch Verunreinigungen des Mangans, insbesondere also einen Fe- oder Co-Gehalt vorgetäuscht sein, da 1% Eisen bzw. Cobalt—Mengen, die nach der Analyse (siehe oben) weit über den in unseren Proben vorhandenen Gesamtverunreinigungen an diesen Elementen liegen — den Sättigungswert nur um rund 200 Einheiten erhöhen.

Magnetisierbarkeit bei den Legierungen zwischen 15 und 40% Mn erforderte eine metallphysikalische Untersuchung. Diese Untersuchung hatte vor allem darüber zu entscheiden, ob es sich bei diesem Zustandsunterschied, der nach obigem (vgl. Fig. 1 und 2) sein Maximum bei etwa 23 und 24% Mn erreicht, um zwei verschiedene Phasen, d. h. um das Bestehen einer Allotropie im Sinne der thermodynamischen Phasenlehre handelt, oder ob wir es mit einer einphasigen Umsetzung zu tun haben. Diese Prüfung wurde durch eine metallographische und eine röntgenographische Untersuchung sowie eine Aufnahme der Widerstandstemperaturkurven durchgeführt. Sie erfährt eine gewisse Komplizierung dadurch, daß in dem System Ni—Mn außer der festen Lösung von Nickel und Mangan (α-Kristalle) auch noch andere Kristallarten auftreten. Zufällig beginnt nämlich, wie schon oben bei der Messung des elektrischen Widerstandes angedeutet, in unmittelbarer Nähe von 24% Mn eine zweite (β) Phase zu koexistieren; die Legierungen sind dann also nicht mehr homogen, sondern bestehen aus einem Gemenge zweier Kristallarten ($\alpha + \beta$), von denen sich nicht mehr die Konzentrationen, sondern nur noch das Mengenverhältnis ändert, während sich die magnetische Umwandlung natürlich nur in der ersten Kristallart (α) vollzieht.

Die metallographische Untersuchung der mit Ammoniumpersulfat geätzten Proben zeigte nun von 0% bis zu 24% Mn in allen Fällen nur eine einzige Kristallart α, die also als die feste Lösung des Mn in Ni gewertet werden muß, und zwischen den von 900° abgeschreckten Proben und den langsam abgekühlten bzw. getemperten Proben war niemals ein Unterschied zu bemerken. Grundsätzlich war also damit bereits entschieden, daß wir es bei der Ausbildung des ferromagnetischen Zustandes keinesfalls mit dem Auftreten einer neuen singulären Kristallart, sondern um eine einphasige Umwandlung in den Mischkristallen zu tun haben. Dieses Mischkristallgebiet reicht für Temperaturen von 900°, d. h. bei den abgeschreckten Legierungen bis über 30% Mn. Bei einer langsam abgekühlten bzw. getemperten Probe erkennt man bei 25,5% Mn und hoher Vergrößerung zum ersten Male an den Korngrenzen einen dünnen Saum einer zweiten, β-Phase. Mit zunehmendem Mn-Gehalt nimmt diese β-Phase an Menge zu und scheidet sich innerhalb des Korns nadelförmig aus, während gleichzeitig die α-Phase abnimmt. Das heterogene Zustandsfeld $\alpha + \beta$ reicht bis etwa 40% Mn. Legierungen mit rund 42% Mn bestehen vollständig aus β.

Die Ergebnisse der Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Fig. 8 schaubildlich wiedergegeben. In den Kurven ist zunächst der jeweilige magnetische

Umwandlungspunkt und seine Änderung mit der Konzentration deutlich zu ersehen. Ferner ist wieder zu erkennen, daß in den Legierungen bis 20% Mn, d. h. in der α-Phase sicher keine Unstetigkeitsstelle, die auf eine allotrope Umwandlung hindeuten könnte, vorliegt. In allen Kurven tritt jedoch schon von ganz geringen Zusätzen (etwa 4% Mn) bei 470° ein Knick auf, dessen Richtungsänderung um so stärker ist, je höher der Mn-Gehalt ist.

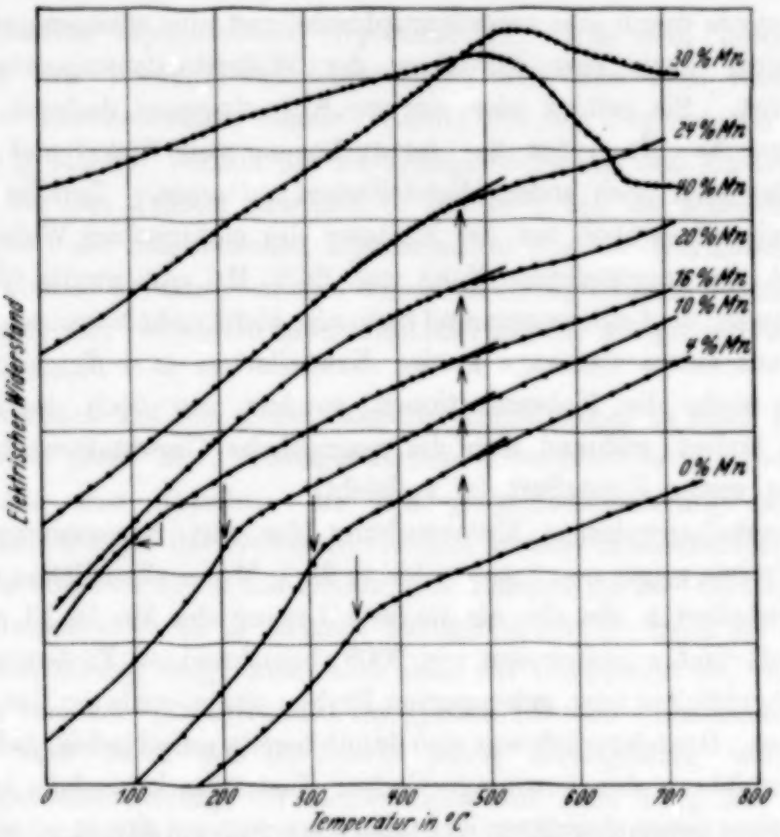


Fig. 8. Widerstandstemperaturkurven von Ni-Mn-Legierungen.

Über das Wesen dieses Knickes und seinen Zusammenhang mit der Umwandlung läßt sich zurzeit nichts sagen. Die Verfasser vermuten, daß es sich um eine ähnliche Erscheinung handelt, wie sie zuerst H. Matsuda beim β-Messing nachgewiesen hat.

In den Mn-reichen Proben wurden viele weitere kleine Knicke auf den Kurven beobachtet (sie sind durch die Umzeichnung und die Wiedergabe im Druck nicht deutlich zu erkennen). Zwei von diesen Knicken stimmen stets mit den magnetisch gemessenen Curiepunkten (vgl. Fig. 3) überein; die oben erwähnte Richtungsänderung bei 470° ist bis zu der Legierung bemerkbar, bei der sich der Curiepunkt noch unterhalb 470°

befindet, oberhalb dieser Konzentration (rund 22% Mn) scheint sie in den mit dem Mn-Gehalt steigenden Curiepunkt überzugehen.

Die röntgenographischen Untersuchungen[1]) der Legierungen wurden bis zu 25% Mn an dünnen Drähten von etwa 1 mm Durchmesser, bei den höheren Konzentrationen an gepulverten Spänen (in einem Celluloidrohr) nach der Debye-Scherrer-Methode ausgeführt. Die verwandte Röntgenröhre (von der Firma C. H. F. Müller, Hamburg) besaß eine Eisenantikathode und vier Lindemannfenster. Die Expositionszeit betrug gewöhnlich zwei Stunden bei 30 kV und 20 mA. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bis zu 20% Mn wurde stets nur die zu dem flächenzentrierten Gitter des Nickels gehörenden Linien gefunden. Der Gitterparameter ändert sich mit der Mn-Konzentration sehr wenig. Zwischen rasch und langsam abgekühlten bzw. getemperten Proben, d. h. zwischen dem ferromagnetischen und dem nicht bzw. schwächer magnetischen Zustand war keinerlei Unterschied zu bemerken, so daß wir es auch nicht mit der Ausbildung einer besonderen chemischen Verbindung (mit gleicher Gitterform, aber verändertem Gitterparameter) zu tun haben können. Von 25% Mn an (bei den abgeschreckten Proben von 30% an) traten dann eine Reihe neuer Linien auf, die dem flächenzentriert kubischen Gitter der β-Phase mit dem Parameter 3,60 Å zugehören.

Tabelle 2.

Gitterparameter der Nickel—Mangan-Legierungen.

Mangangehalt %	Parameter der α-Phase	Parameter der β-Phase	Mangangehalt %	Parameter der α-Phase	Parameter der β-Phase
0	$3{,}51_7$	—	20	$3{,}51^0$	—
6	$3{,}51_2$	—	25	$3{,}51_7$	$3{,}59_6$
10	$3{,}52_7$	—	33	$3{,}51_8$	$3{,}59_8$
14	$3{,}52_5$	—	40	$3{,}52_0$	$3{,}60_8$
17	$3{,}51_3$	—			

Bei 25% Mn wurden erst nach achtstündiger Expositionsdauer die (113)- und (222)-Linien dieser β-Phase gefunden, während auf der 40%igen Legierung alle Linien dieser Phase und nur noch zwei Linien der α-Phase zu erkennen waren. Die genaue Grenze des heterogenen Zustandsfeldes auf der manganreichen Seite des Diagramms konnte wegen Mangel an Proben nicht sicher festgestellt werden; der Existenzbereich der reinen β-Phase liegt jedenfalls kurz oberhalb 40% Mn. Bei einer Legierung mit

[1]) Für die Überlassung der Röhre und bereitwilligste Hilfe sind wir Herrn Dr. Behnken zu Dank verpflichtet.

48% Mn traten bereits wieder ganz andere Linien auf, die einem flächenzentriert-tetragonalen Gitter mit den Parametern $a = 3{,}685$ und $c = 3{,}540$ sowie dem Achsenverhältnis $c/a = 0{,}96$ zugehörten.

Durch die obigen Untersuchungen ist nun gezeigt, daß es sich bei den durch eine Wärmebehandlung stark ferromagnetischen Legierungen mit 23 bis 24% Mn keinesfalls um das Auftreten einer singulären Kristallart handeln kann, zumal auch der Übergang von dem ferromagnetischen in den normalen, unmagnetischen Zustand sich nicht bei konstanter Temperatur, sondern in einem Intervall vollzieht (siehe oben). Zur Deutung der Erscheinung bleibt daher nur die Annahme, daß wir es hier mit einer der merkwürdigen Überstrukturumwandlungen zu tun haben, die in den letzten Jahren an einer ganzen Anzahl von metallischen Mischkristallreihen (Cu—Au, Pt—Pd, Mo—W usw.) nachgewiesen sind. Nach unseren heutigen Vorstellungen stellt ein binärer Mischkristall eine statistische Verteilung der beiden Atomarten im Raumgitter dar. Unter bestimmten Bedingungen, insbesondere langdauernde Wärmebehandlung, kann diese Verteilung jedoch an stöchiometrisch ausgezeichneten Punkten in eine geordnete Verteilung der Atome übergehen. Im Gegensatz zu den allotropen Phasenänderungen vollziehen sich solche Umwandlungen nicht bei konstanter Temperatur, sondern in einem Intervall. Sie machen sich bemerkbar durch eine starke Änderung der verschiedensten physikalischen Eigenschaften, so der Härte, der elektrischen Leitfähigkeit, nach den neueren Untersuchungen von Seemann und Voigt[1]) an Au—Cu-Legierungen auch der magnetischen Suszeptibilität, und ferner durch das Auftreten von Interferenzlinien im Röntgenbild (Überstrukturlinien). Durch eine Erwärmung auf etwa 600° geht die geordnete Verteilung gewöhnlich wieder in den Zustand statistischer Unordnung über und die anomalen Eigenschaften sind verschwunden.

Die wesentlichen Züge dieser an anderen Legierungsreihen gemachten Beobachtungen, insbesondere die starke Änderung der elektrischen Leitfähigkeit usw. stimmen nun mit unseren Befunden im System Nickel—Mangan vollkommen überein. Das Maximum der beobachteten Intensitätsänderungen liegt bei etwa 23 bis 24% Mn, d. h. ziemlich genau an der Stelle, die der stöchiometrischen Zusammensetzung Ni_3Mn (= 23,7% Mn) entspricht. Die Verfasser nehmen deshalb an, daß es sich auch hier einmal um die geordnete, ein andermal um die ungeordnete Verteilung der Mangan-

[1]) H. J. Seemann u. E. Voigt, Ann. d. Phys. **2**, 976, 1929.

atome im Nickelgitter handelt: bei rascher Abkühlung sind die Manganatome statistisch verteilt, die Legierungen zeigen ein Verhalten wie gewöhnliche Mischkristalle. Werden die Proben dagegen bei geeigneter Temperatur lange erwärmt, so bildet sich an der Stelle Ni_3Mn eine geordnete Verteilung heraus, in der sich die Manganatome in dem flächenzentrierten ebenso verteilen, wie die Goldatome in Systemen Cu—Au in Cu_3Au, d. h. sie besetzen die acht Ecken des Würfels, während die Nickelatome sich in der Mitte der Würfelflächen befinden. Gleichzeitig ändern sich in bekannter Weise der elektrische Widerstand usw. Daneben tritt dann hier noch die Erscheinung auf, daß sich auch die magnetischen Eigenschaften beträchtlich ändern; wir haben nach den experimentellen Daten daher anzunehmen, daß das Nickelgitter mit den ungeordnet verteilten Manganatomen nur schwach ferromagnetisch und bei rund 24% Mn paramagnetisch ist, während bei gleicher Konzentration dagegen die geordnete Verteilung der Manganatome im Nickelgitter noch stark magnetisierbar ist und an der stöchiometrisch ausgezeichneten Stelle Ni_3Mn (vollkommene Ordnung) einen erheblich höheren Sättigungswert besitzt als das reine Nickel.

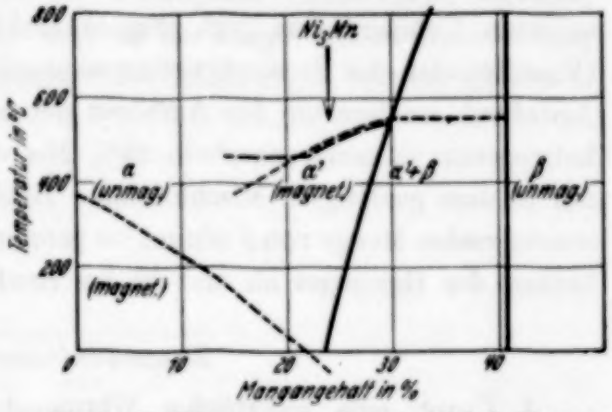


Fig. 9. Teildiagramm des Systems Nickel—Mangan.

Durch röntgenographische Aufnahmen wurde versucht, ob sich durch sehr lange Belichtung die Interferenzlinien von Ni_3Mn nachweisen ließen. Da die Atomnummern von Nickel und Mangan nur eine geringe Differenz aufweisen, so muß die Intensität dieser Linien außerordentlich schwach sein, und von vornherein bestand wenig Aussicht für das Gelingen des Versuchs. In der Tat war auch nach 10stündiger Exposition auf dem Röntgenfilm nichts zu erkennen, doch ist dies selbstverständlich kein Gegenbeweis gegen die ausgesprochene Vermutung.

Zum Schluß sei in Fig. 9 das Teildiagramm der Ni—Mn Legierungen skizziert, wie es sich auf Grund der vorliegenden Messungen ergibt: Von 0 bis etwa 24% Mn bestehen die Ni—Mn-Legierungen im rasch abgekühlten Zustand aus einer festen Lösung des Mangans im Nickel (α-Mischkristall), während oberhalb dieser Konzentration ein heterogenes Gemenge des

gesättigten Mischkristalles mit einer zweiten (β)-Kristallart mit rund 42% Mn vorliegt. Die Begrenzungslinie des heterogenen Zustandsfeldes ist mit steigender Temperatur zu höheren Mn-Gehalten verschoben. Bei langsamer Abkühlung bzw. durch eine Wärmebehandlung bildet sich unter gleichzeitiger Änderung der physikalischen Eigenschaften in dem α-Mischkristall an der Stelle Ni_3Mn (= 23,7% Mn) eine geordnete Atomverteilung heraus. Die Legierungen von 0 bis etwa 12% Mn sind in diesem Zustand dann als die Lösung der Mn-Atome im Nickelgitter, die Legierungen von 12 bis 23,7% Mn als eine Lösung der Nickelatome im Gitter Ni_3Mn aufzufassen. Die Stabilitätslinien der geordneten Verteilung sind der Fig. 9 zu entnehmen. Sie fallen bei den hochprozentigen Legierungen mit den Curiepunkten nahe zusammen. Möglicherweise handelt es sich bei den beobachteten Temperaturen (vgl. Fig. 5) nicht um eigentliche Curiepunkte (Verschwinden des Ferromagnetismus unmittelbar infolge der thermischen Agitation), sondern um das Aufhören der geordneten Verteilung. In dem heterogenen Gemenge oberhalb 24% Mn vollzieht sich die Umwandlung nur in dem gesättigten Mischkristall. Infolge der mit der Konzentration zunehmenden Menge von β nimmt im getemperten Zustand die Magnetisierbarkeit des Gemenges ab und ist bei rund 40% Mn verschwunden.

Zusammenfassung.

1. Durch eine mehrtägige Wärmebehandlung (Tempern bei 450°) treten in den Nickel-Manganlegierungen zwischen 12 und 40% Mn, die im gewöhnlichen Zustand nur schwach ferromagnetisch bzw. paramagnetisch sind, stark ferromagnetische Eigenschaften auf. Die Sättigungsmagnetisierung steigt bei den Legierungen um 23% Mn von rund $4\pi J_\infty = 300$ CGS im rasch abgekühlten Zustand auf $4\pi J_\infty = 7400$ und ist in diesem Zustand etwa 20% höher wie diejenige des reinen Nickels. Gleichzeitig nimmt die elektrische Leitfähigkeit stark zu; die Änderung beträgt bei den Legierungen um 23% Mn rund 50%. Ferner verschiebt sich auch der magnetische Umwandlungspunkt zu bedeutend höheren Wärmegraden.

2. Durch Glühen bei hohen Temperaturen und darauffolgendes Abschrecken lassen sich die anomalen magnetischen und elektrischen Eigenschaften wieder zum Verschwinden bringen. Der Übergang vollzieht sich in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur nicht sprungweise, sondern in einem Temperaturintervall.

3. Durch metallographische und röntgenographische Untersuchungen sowie eine Aufnahme der Widerstandstemperaturkurven wird gezeigt, daß die genannte Umwandlung in homogener Phase ohne Umkristallisation

verläuft. In Analogie mit den bei anderen Mischkristallreihen beobachteten Erscheinungen wird sie gedeutet als die Ausbildung einer geordneten Verteilung der Mn-Atome im Nickelgitter (entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung Ni_3Mn = 23,7 Mn). Letztere ist somit als der Träger der stark ferromagnetischen Eigenschaften anzusehen, während der gewöhnliche Mischkristall, d. h. die statistische Verteilung der Manganatome im Nickelgitter nur schwach ferromagnetisch bzw. paramagnetisch ist.

4. Ein direkter Nachweis der Überstrukturlinien von Ni_3Mn im Röntgenbild konnte wegen der geringen Differenz der Atomnummern von Nickel und Mangan nicht erbracht werden.

5. Das Teildiagramm des Systems Ni—Mn wird bis zu 40% Mn untersucht. Oberhalb 24% Mn tritt ein heterogenes Zustandsfeld mit einer zweiten Kristallart (β) auf, die sich an der magnetischen Umwandlung nicht beteiligt. Die Gitterparameter der Legierungen werden gemessen.

Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten.

Von **Erich Hückel** in Stuttgart.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931.)

Auf Grund der in der ersten Mitteilung diskutierten Elektronenstruktur des Benzols wird für einfache Fälle eine quantentheoretische Begründung für das chemische Verhalten substituierter Benzole gegeben. Dabei ergeben sich gewisse Abweichungen von dem zur Erfassung der hierbei geltenden Regeln durch Vorländer u. a. aufgestellten Schema. Die quantentheoretische Behandlung beruht auf einer Störungsrechnung für die Ladungsverteilung der Elektronen in substituierten Benzolen.

1. Einleitung und Problemstellung. Nachdem in der ersten Mitteilung[1]) die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Ringverbindungen quantentheoretisch untersucht wurde, soll auf Grund der dort entwickelten Theorie der Elektronenstruktur des Benzols in der vorliegenden zweiten Mitteilung das Verhalten substituierter Benzole bei chemischen Reaktionen untersucht werden.

Die Untersuchung der Elektronenkonfiguration des Benzols lieferte als hauptsächlichstes Ergebnis die besondere Bedeutung der Zahl 6 nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringender ($[p]_h$)-Elektronen; für 6 solche Elektronen liegt im Grundzustand eine Art abgeschlossene Elektronengruppe vor, die mit dem aromatischen Charakter in Zusammenhang gebracht wurde. In I wurde bereits darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis allein nicht völlig befriedigend wäre, wenn es nicht gelänge, auf

---

[1]) E. Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931. Im folgenden als I zitiert; Formeln und Figuren aus I werden durch den Zusatz I gekennzeichnet.

Berichtigung zu I. ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931.

S. 204, zweitletzte Zeile lies: $[C_5H_5]^-K^+$ statt $[C_6H_5]^-K^+$.

S. 230, letzte Zeile (Anmerkung) lies: „gerades n" statt „ungerades n".

S. 245, fünfte Zeile lies: $\chi^{-2}(5)$ statt $\chi^{-1}(5)$.

S. 250. In der Fig. 3 sind zwei Versehen unterlaufen. Auf der linken Seite der Figur fehlt ein zweiter aus 00112 hervorgegangener Term $^1/_2\,\varepsilon^2$, ε^{-2}; auf der rechten Seite muß es heißen: $^1/_2\,\varepsilon^0 +$ statt $^3/_2\,\varepsilon^0 +$; dieser Term ist mit dem Term $^1/_2\,\varepsilon^0 +$ auf der linken Seite zu verbinden.

S. 258, zweite Zeile lies: $[C_7H_7]^-$-Ion statt C_7H_8-Ion.

S. 265. In Gleichung (42), zweite Zeile lies: α statt a.

S. 278, zweite Zeile der Tabelle lies: $^1/_2\,\varepsilon_5^0 +$ statt $^3/_2\,\varepsilon_5^0 +$.

S. 281, unten: lies φ_{40} statt φ_{41}, φ_{41} statt φ_{42}; desgl. in der Matrix auf S. 282.

Grund der erhaltenen Elektronenstruktur Besonderheiten im chemischen Verhalten des Benzols zu deuten, für welche bisher eine befriedigende theoretische Deutung nicht gegeben werden konnte. Solche Besonderheiten zeigen sich im chemischen Verhalten substitutierter Benzole.

Wir beginnen mit einer kurzen Zusammenstellung der hauptsächlichsten hier in Frage kommenden experimentellen Tatsachen — wobei wir uns auf die einfachsten Fälle beschränken — und der Deutung, die für sie insbesondere von Vorländer[1]) gegeben wurde. Eine ähnliche, aber mehr ins einzelne gehende und teilweise abweichende Deutung der gleich zu besprechenden Tatsachen wurde von Lapworth[2]), Kermack und Robinson[3]) versucht. Wir wollen uns aber im folgenden auf eine Besprechung der Vorländerschen Deutung beschränken, da die von den anderen genannten Autoren versuchte Deutung eine Reihe von Hilfsvorstellungen und -hypothesen benutzt, deren Bedeutung und Berechtigung nicht immer klar ersichtlich ist, während bei Vorländer ein sehr einfaches Schema zugrunde liegt, das den einfachen Fällen weitgehend gerecht wird. Auf die Abänderungen an diesem einfachen Schema, zu welchen die quantentheoretische Behandlung führt, und welche, wie wir sehen werden, gewisse bisher vorliegende Schwierigkeiten zu beseitigen scheinen, werden wir nach der Durchführung der quantentheoretischen Behandlung des Problems einzugehen haben.

Bei den in Rede stehenden Tatsachen handelt es sich in den einfachsten Fällen um folgendes[4]):

Es ist bekannt, daß bei Reaktionen an monosubstituierten Benzolen, wie beispielsweise bei der Nitrierung des Monochlorbenzols:

$$C_6H_5Cl + HNO_3 = C_6H_4ClNO_2 + H_2O,$$

die verschiedenen möglichen Reaktionsprodukte, nämlich o-, m-, p-Monochlornitrobenzol nicht in gleicher Menge entstehen. D. h. die Reaktion verläuft in den Stellungen 2 und 6, 3 und 5, 4 zum Cl mit verschiedener Geschwindigkeit. Im angeführten Beispiel entsteht die *m*-Verbindung überhaupt nicht in meßbarer Menge, sondern nur das o- und p-Produkt. Im Falle der Nitrierung des Toluols $C_6H_5CH_3$ entsteht zwar ein geringer Prozentsatz der m-, aber doch sehr überwiegend die o- und p-Verbindung. Bei der Bromierung des Toluols entsteht die m-Verbindung nicht in meß-

[1]) D. Vorländer, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 263, 1919; **58**, 1893, 1925.
[2]) A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. London **121**, 416, 1922.
[3]) W. O. Kermack u. R. Robinson, ebenda **121**, 427, 1922.
[4]) Eine kurze und übersichtliche Darstellung siehe bei W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 252ff., Leipzig 1931.

barer Menge. Man sagt deshalb, daß Cl und CH_3 in o- und p-Stellung „dirigieren". Zwischen der Stärke der „dirigierenden Wirkung" verschiedener in gleichem Sinne dirigierender Substituierten bestehen quantitative Unterschiede, die nicht nur vom Substituenten, sondern auch von der betrachteten Reaktion abhängen. Während Cl und CH_3 in o- und p-Stellung dirigieren, dirigieren andere Substituenten, z. B. NO_2, COOH in m-Stellung. D. h. bei der Nitrierung, Halogenierung usw. z. B. des Nitrobenzols entsteht überwiegend die m-Verbindung. Es gilt als Regel, daß u. a. Substituenten, welche eine Doppelbindung an dem dem C-Atom des Ringes benachbarten Atom tragen, in m-Stellung dirigieren.

Dieses eigentümliche Verhalten war schon recht lange bekannt [insbesondere durch die Untersuchungen von Holleman[1])]. Vorländer[2]) war der erste, welcher auf Grund eines sehr einfachen Bildes die Deutung zu geben versuchte. Er nannte diese Deutung die „Theorie der elektrischen Gegensätze". Vorländer knüpfte dabei an die alte, von Berzelius herrührende dualistische Vorstellung von der Valenz an. Hiernach sollen zwei Atome um so fester zusammenhalten, je mehr sich ihre entgegengesetzten Ladungen, die ihre Bindung bewirken, ausgleichen, d. h. je geringer der Ladungsgegensatz ist, der in der Bindung bestehen bleibt. Ist beispielsweise an das Benzol das negative Chlor gebunden, so soll das mit ihm verbundene C-Atom positiv sein, die diesem benachbarten C-Atome negativ usf., so daß, da der Wasserstoff positiven Charakter hat, der Ladungscharakter der Atome im Chlorbenzol durch das folgende Schema gegeben sein soll:

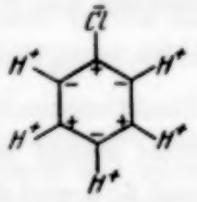


Fig. 1.

Entsprechend diesem Bilde hat Lapworth seiner Theorie den Namen „Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten" gegeben, da durch den Substituenten ein „alternierender" Ladungscharakter der Ringatome „induziert" wird.

Durch das negative Cl wird also im Vergleich mit dem nichtsubstituierten Benzol der Ladungsgegensatz zwischen den C-Atomen und den an sie ge-

---

[1]) Zitate siehe weiter unten.
[2]) D. Vorländer, l. c.

bundenen H-Atomen in o- und p-Stellung verstärkt, in m-Stellung vermindert. Da ein erhöhter Ladungsgegensatz eine Lockerung der Bindung bewirken soll[1]) (und umgekehrt), so wird die Loslösung der H-Atome in o- und p-Stellung erleichtert, in m-Stellung erschwert. Ein negativer Substituent dirigiert also in o- und p-Stellung. Die Größe der elektrischen Gegensätze an einer Bindung veranschaulichte Vorländer durch die Länge der Valenzstriche, also:

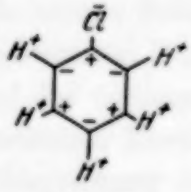


Fig. 2.

Es ist klar — wie auch Vorländer selbst betont —, daß diese Längen kein quantitatives Maß für die dirigierende Wirkung abgeben können, da diese von der betrachteten Reaktion nicht unabhängig ist. (Über das quantitative Maß der dirigierenden Wirkung siehe weiter unten.)

Die einleuchtendste Begründung dafür, daß der Ladungscharakter des Substituenten für die dirigierende Wirkung maßgebend ist, gibt der Vergleich der Substitution bei aromatischen Aminen und bei den ihnen entsprechenden Salzen[2]). In den Aminen ist der Stickstoff als negativ, im Ammoniumsalz hingegen als positiv anzusehen:

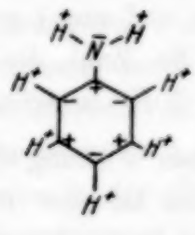


Fig. 3.

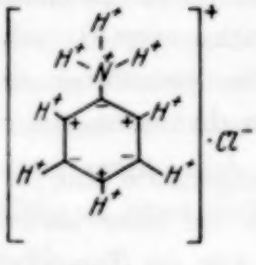


Fig. 4.

[1]) Diese Vorstellung bereitet Schwierigkeiten; man würde eigentlich eher erwarten, daß ein Hinzufügen negativer Ladung (hier in o- und p-) am C-Atom infolge der elektrostatischen Wirkung das positive H-Atom *fester* bindet. Wir werden in der Tat sehen, daß in diesem Punkte die Vorländersche Deutung abzuändern ist, indem die durch das Cl-Atom an den C-Atomen „induzierten" Ladungen gerade die umgekehrten Vorzeichen wie bei Vorländer annehmen. Aus diesem Grunde ziehen wir es vor, nicht von einer Theorie „der elektrischen Gegensätze", sondern „der induzierten Polaritäten" zu sprechen. Warum wir hierbei den Zusatz „alternierend" fortlassen, wird aus dem quantentheoretischen Resultat deutlich werden.

[2]) Vgl. hierzu: D. Vorländer u. E. Siebert, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 283, 1919.

In der Tat dirigiert die NH_2-Gruppe nach o-, p-, die NH_3^+-Gruppe nach m-, wie es das Vorländersche Bild voraussehen läßt. Auf Grund der Vorländerschen Vorstellungen erscheint auch eine besondere Regel für die dirigierende Wirkung von Substituenten mit Doppelbindung an dem dem C-Atom benachbarten Atom unnötig. Denn in allen bekannten Fällen dieser Art ist das unmittelbar an den Ring gebundene Atom als positiv anzusehen[1]), muß also nach m- dirigieren, beispielsweise:

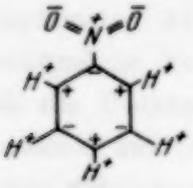


Fig. 5.

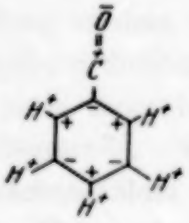


Fig. 6.

Die bisher gegebene Darstellung gibt natürlich kein quantitatives Maß für die „Stärke der dirigierenden Wirkungen". Diese ist für einen bestimmten Substituenten und für eine bestimmte Reaktion zunächst zu messen durch den Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten (G. K.) der Reaktion für die o-, m-, p-Stellungen im Vergleich mit der G. K. derselben Reaktion für das nicht substituierte Benzol. Dabei hat man bei diesem Vergleich selbstverständlich zu berücksichtigen, daß es beim Benzol 6 gleichwertige Stellen für die Reaktion gibt, bei einem monosubstituierten Benzol aber je 2 gleichwertige o- und m-Stellungen und nur 1 p-Stellung. Man hat daher die gemessenen G. K. durch die Zahl der gleichwertigen Stellungen zu dividieren, um vergleichbare G.·K. zu erhalten.

Das so eingeführte Maß für die dirigierende Wirkung eines bestimmten Substituenten bei einer bestimmten Reaktion ist aber noch willkürlich, da die G. K. von der Temperatur abhängen. Es ist daher notwendig, ein von der Temperatur unabhängiges Maß einzuführen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturbereiche die Temperaturabhängigkeit der G. K. (K) sich durch die bekannte Formel

$$K = \alpha \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (1)$$

[1]) Damit ist allerdings noch nicht gesagt, daß es „positiver" als das H-Atom im Benzol ist, was erst die dirigierende Wirkung voraussehen ließe. Von vornherein kann man daher über die dirigierende Wirkung hier eigentlich nichts wissen. Diese Schwierigkeit bleibt auch bei unserer quantentheoretischen Deutung bestehen.

darstellen läßt. [α „Aktionskonstante" (A. K.) Q „Aktivierungswärme" (A. W.) R Gaskonstante; T absolute Temperatur]. Man hat also einmal die (auf gleiche Zahl der Reaktionsstellen reduzierten) A. K. und zweitens die A. W. für die Reaktion in o, m, p mit den Werten von α, Q für dieselbe Reaktion am Benzol zu vergleichen. Leider ist das experimentelle Material, welches diesen Anforderungen in bezug auf eine quantitative Messung der dirigierenden Wirkungen genügt, noch recht dürftig. Insbesondere liegen unseres Wissens bisher noch in keinem Falle für ein und dieselbe Reaktion am Benzol und an monosubstituierten Benzolen Messungen der G. K. in Abhängigkeit von T vor. Auf das vorliegende Material gehen wir bei der Diskussion der quantentheoretischen Resultate ein; für diese Diskussion behalten wir uns auch die Besprechung der Schwierigkeiten vor, welche die bisherige Deutung enthält, sowie das Eingehen auf das Verhalten disubstituierter Benzole.

2. *Durchführung der quantentheoretischen Behandlung des Problems.* Wir übernehmen von der Vorländerschen Deutung die Vorstellung, daß durch die Einführung eines Substituenten die Ladungsverteilung im Benzolring verändert wird und diese Veränderung auf die Bindungsfestigkeit der H-Atome einwirkt. Die quantentheoretische Berechnung dieser durch die Einwirkung der Substituenten hervorgerufenen Änderung der Ladungsverteilung ist die Hauptaufgabe dieses Abschnitts.

Da die substituierten Benzole den aromatischen Charakter beibehalten, so sehen wir die Einwirkung des Substituenten auf die Ladungsverteilung im Ring als Störung an. Die Wirkung dieser Störung wird vor allem auf die Ladungsverteilung der 6 nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen von Einfluß sein, da diese am lockersten gebunden sind. Die Berechtigung dieser Voraussetzung ergibt sich auch daraus, daß die Erscheinung der dirigierenden Wirkung eines Substituenten in gesättigten Ringsystemen nicht bekannt ist.

Wir denken uns deshalb, wie in 1, zunächst das substituierte Benzol von den 6 genannten Elektronen befreit und behandeln diese 6 Elektronen im Potentialfeld des übrigbleibenden, durch Einfachbindungen verbundenen „Gerüstes". Dieses Potentialfeld wird aber von dem Potentialfeld des Benzols abweichen, da das C-Atom, an welchem substituiert ist — wir wollen es im folgenden als das C_0-Atom bezeichnen — vor den übrigen C-Atomen ausgezeichnet ist. Ist das am C_0-Atom substituierte Atom etwa negativ (d. h. negativer als das H im Benzol; Beispiel Cl), so wird die Potentialmulde bei C_0 gegenüber dem Falle beim Benzol vertieft, da die Ladungsverteilung der C–Cl-Bindungselektronen gegenüber derjenigen

der C–H-Bindung vom C_0-Atom zum Cl-Atom hin deformiert ist, wie auch in dem Vorhandensein eines elektrischen Moments der C—Cl-Bindung, welches sein negative Ende beim Cl hat, zum Ausdruck kommt.

Wir wollen weiter voraussetzen, daß wir von einer bei der Substitution eintretenden Änderung der Anordnung der Ringatome (Verzerrung des Ringes) absehen können, indem wir die Störung der Ladungsverteilung der 6 Elektronen für den undeformierten Ring berechnen und die dieser Störung entsprechenden Verzerrungskräfte als klein ansehen. Die Berücksichtigung der Verzerrung dürfte wohl für die energetischen Verhältnisse, nicht aber für die Symmetrie der gestörten Ladungsverteilung von Bedeutung sein.

Wir halten also an der Anordnung der C-Atome in einem ebenen regulären Sechseck fest und untersuchen den Einfluß, welchen das Vorhandensein eines Substituenten bei C_0 auf die Ladungsverteilung der genannten 6 Elektronen hat[1]). Hierzu setzen wir das Potential $U(r_i, z_i, \varphi_i)$ (r, z, φ Zylinderkoordinaten) für das i-te der 6 Elektronen im Felde des Gerüstes und der übrigen Elektronen („Hartreepotential") an als Summe des ungestörten Potentials $V(r_i, z_i, \varphi_i)$ im Benzol und eines vom Substituenten bei C_0 herrührenden Störungspotentials $A_0(r_i, z_i, \varphi_i)$:

$$U(r_i, z_i, \varphi_i) = V(r_i, z_i, \varphi_i) + A_0(r_i, z_i, \varphi_i), \tag{2}$$

oder kurz

$$U(x_i) = V(x_i) + A_0(x_i). \tag{2a}$$

Dabei hat $V(x_i)$ zyklische Symmetrie, während die Störung $A_0(x_i)$ merkliche Werte nur in der Umgebung von C_0 hat. A_0 ist dort < 0 für negative, > 0 für positive Substituenten, da ein negativer Substituent eine Vertiefung der Potentialmulde bei C_0 bewirkt (und umgekehrt). Das gesamte Potential ist

$$U(x_1, \ldots, x_6) = \sum_{i=1}^{6} U(x_i) = \sum_{i=1}^{6} V(x_i) + \sum_{i=1}^{6} A_0(x_i) \tag{2b}$$

oder kurz

$$U = V + A_0. \tag{2c}$$

Der Einfluß der Störung A_0 auf Eigenwerte und Eigenfunktionen ist nach den bekannten, von Schrödinger entwickelten Methoden zu behandeln. Da der Grundzustand, dessen Störung wir untersuchen wollen, nicht

---

[1]) Der Leser, dem die quantentheoretischen Methoden ungeläufig sind und der daher den nachfolgenden Berechnungen nicht folgen kann, möge sich mit der Kenntnisnahme des Resultats (22) begnügen. Die bei der Berechnung gemachten Vereinfachungen kommen bei der Diskussion des Resultats nochmals zur Sprache. — Wir betonen aber, daß der Kern der Theorie gerade in der quantentheoretischen Behandlung des Problems liegt.

entartet ist (siehe I), so gelten für den gestörten Eigenwert W^* und die gestörte Eigenfunktion ψ^* des Grundzustandes die Formeln:

$$W^* = W + \int A_0\, \psi\, \bar{\psi}\, d\tau + \sum_t{}' \frac{|\int A_0\, \psi\, \bar{\psi}_t\, d\tau|^2}{W - W_t} + \cdots \tag{3}$$

$$\psi^* = \psi + \sum_t{}' \frac{\int A_0\, \psi\, \bar{\psi}_t\, d\tau}{W - W_t}\, \psi_t + \cdots; \tag{3a}$$

dabei bedeutet W, ψ Eigenwert bzw. Eigenfunktion des ungestörten Grundzustandes, W_t, ψ_t diejenigen aller höheren ungestörten Zustände und $\int \ldots d\tau$ Summation über die Spinvariablen und Integration über die Ortskoordinaten aller 6 Elektronen. $\sum_t{}'$ bedeutet Summation über alle Zustände t mit Ausnahme des Grundzustandes. Die Störung des Eigenwertes ist für uns ohne Interesse, da die zu behandelnde Reaktionsfähigkeit an den verschiedenen Stellen mit dem Energieinhalt nichts zu tun hat. Hingegen interessiert uns die gestörte Ladungsverteilung, deren Einwirkung auf die C—H-Bindungen wir für deren verschiedene Reaktionsfähigkeit verantwortlich machen. Die gestörte räumliche Ladungsdichte $\varrho^*(x)$ ergibt sich aus ψ^* nach bekannten Regeln zu:

$$\varrho^*(x) = \sum_{i=1}^{6} \varrho^*(x_i) = -e \sum_{i=1}^{6} \int \psi^*\, \bar{\psi}^*\, d\tau_i' = -6\, e \int \psi^*\, \bar{\psi}^*\, d\tau'; \tag{4}$$

hierin ist $-e$ die Ladung des Elektrons; $\int \ldots d\tau_i'$ bedeutet Summation über die Spinvariablen *aller* 6 Elektronen und Integration über die Ortskoordinaten aller 6 Elektronen bis auf diejenigen des i-ten; $d\tau'$ entsprechend bis auf die Ortskoordinaten irgendeines der 6 Elektronen. (Jedes Elektron trägt zu $\varrho^*(x)$ gleichviel bei.) Setzen wir:

$$\frac{\int A_0\, \psi\, \bar{\psi}_t\, d\tau}{W - W_t} = b_t, \tag{5}$$

also

$$\psi^* = \psi + \sum_t{}' b_t\, \psi_t, \tag{5a}$$

so wird nach (4), wenn wir Glieder von zweiter Ordnung in den b_t als klein vernachlässigen, die Störung $\Delta\varrho$ der Ladungsdichte der 6 Elektronen:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\varrho = \varrho^* - \varrho &= -e \sum_{i=1}^{6} \sum_t{}' \int [\bar{b}_t\, \psi\, \bar{\psi}_t + b_t\, \bar{\psi}\, \psi_t]\, d\tau_i' \\ &= -6\, e \sum_t{}' \int [\bar{b}_t\, \psi\, \bar{\psi}_t + b_t\, \bar{\psi}\, \psi_t]\, d\tau'; \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

dabei ist

$$\varrho = -e\sum_{i=1}^{6}\int \psi\,\bar{\psi}\,d\tau_i',$$
$$= -6e\int \psi\,\bar{\psi}\,d\tau'$$

die Ladungsdichte der 6 Elektronen im ungestörten Grundzustand (des Benzols).

Es sind nun die Koeffizienten b_t [vgl. (5)], sowie die Integrale $\int \psi\,\bar{\psi}_t\,d\tau_i'$ zu berechnen, um $\Delta\varrho$ als Funktion der Koordinaten zu erhalten. Für diese Berechnung könnten wir zunächst entweder die nach der „ersten" oder die nach der „zweiten" Methode erhaltenen Eigenwerte und Eigenfunktionen

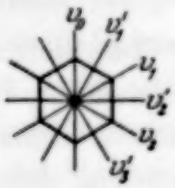


Fig. 7. Symmetrie des Beitrages eines $0\,\varepsilon^0+$-Terms zu $\Delta\varrho$.

Fig. 8. Symmetrie des Beitrages eines $0\,\varepsilon^3+$-Terms zu $\Delta\varrho$.

benutzen (vgl. I, insbesondere I, Fig. 4). In beiden Fällen wird die Berechnung wesentlich dadurch vereinfacht, daß von den Summengliedern t wegen der Symmetrieeigenschaften der ψ_t und der Störung A_0 eine große Anzahl verschwinden.

Zunächst verschwinden alle diejenigen Matrixelemente b_t, welche mit Eigenfunktionen ψ_t gebildet werden, zu denen ein resultierender Spin $s \neq 0$ gehört. Denn bei Vernachlässigung magnetischer Kräfte kombinieren Eigenfunktionen mit verschiedenen s nicht miteinander und der Grundzustand hat $s = 0$ (siehe I, Fig. 4).

Da ferner die Störung A_0 — zum mindesten für einatomige Substituenten — Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebene v_0 senkrecht zum Ring durch die Atome C_0 und C_3 hat:

$$A_0(\varphi) = A_0(-\varphi) \qquad (\varphi \text{ von } C_0 \text{ aus gezählt}) \tag{7}$$

und die Eigenfunktion des Grundzustandes $[0\,\varepsilon^0+]$ spiegelungssymmetrisch in bezug auf v_0' ist, so verschwinden alle diejenigen b_t, welche mit solchen ψ_t gebildet werden, die spiegelungsantisymmetrisch in bezug auf v_0 sind. Das heißt *erstens*: Von den Termen $0\,\varepsilon^0$, $0\,\varepsilon^3$, die einfach sind und reelle Eigenfunktionen haben, liefern nur solche mit $+$-Charakter von 0 verschiedene b_t. Ihre Beiträge zu $\Delta\varrho$ haben die räumlichen Symmetrieen $[\varepsilon^0+]^2 = \varepsilon^3+$ bzw. $[\varepsilon^0+][\varepsilon^3+] = \varepsilon^3+$. Das heißt ein $0\,\varepsilon^0+$-Term liefert einen Beitrag zu $\Delta\varrho$,

der für alle Atome gleich und spiegelungssymmetrisch in bezug auf alle Ebenen v durch gegenüberliegende Atome sowie in bezug auf alle Ebenen v' durch die Mitten gegenüberliegender Seiten ist. Ein $0\,\varepsilon^3+$-Term liefert einen Beitrag zu $\Delta\varrho$, der von Atom zu Atom sein Vorzeichen wechselt, in bezug auf die Ebenen v symmetrisch und in bezug auf die v' antisymmetrisch ist[1]). Die Beiträge eines ε^0+- bzw. ε^3+-Terms haben also die durch die Fig. 7 bzw. 8 veranschaulichten Symmetrien. Ausgezogene bzw. gestrichelte Linien bedeuten Ebenen, in bezug auf welche der Beitrag zu $\Delta\varrho$ spiegelungssymmetrisch bzw. -antisymmetrisch ist.

Zweitens: Für die zweifach entarteten Terme $0\,\varepsilon^1, \varepsilon^{-1}$, $0\,\varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$ läßt sich nach den Ausführungen in I stets eine in bezug auf v_0 spiegelungssymmetrische und eine -antisymmetrische Linearkombination bilden.

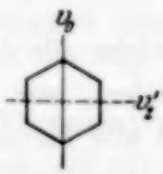


Fig. 9. Symmetrie des Beitrages eines $0\,\varepsilon^1, \varepsilon^{-1}$-Terms zu $\Delta\varrho$.

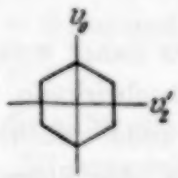


Fig. 10. Symmetrie des Beitrages eines $0\,\varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$-Terms zu $\Delta\varrho$.

Nach dem oben Gesagten liefert jeweils nur die erstere einen Beitrag zu $\Delta\varrho$. Für einen $0\,\varepsilon^1, \varepsilon^{-1}$-Term ist dieser symmetrisch in bezug auf v_0 und antisymmetrisch in bezug auf v_2'[2]). Für einen $0\,\varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$-Term ist der Beitrag zu $\Delta\varrho$ symmetrisch in bezug auf v_0 und v_2'. Die Symmetrien sind in den Fig. 9 und 10 veranschaulicht.

Berechnet man zunächst $\Delta\varrho$ mit Hilfe der nach der „*ersten Methode*" erhaltenen Eigenwerte und Eigenfunktionen, so hat man nur 2 Terme, die einen Beitrag zu $\Delta\varrho$ liefern, nämlich $0\,\varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$ und $0\,\varepsilon^0+$ (siehe I, Fig. 4, rechts). Sie liefern nach Fig. 7 und 10 zusammen ein $\Delta\varrho$, welches die Symmetrie der Fig. 10 hat. Das aber würde heißen, daß die in o- und m-Stellung befindlichen Atome (1, 2 in unserer Zählung) gleiche Störung der Ladungsverteilung aufweisen, während das in p-Stellung befindliche

---

[1]) Nach I, (27), (28) ist ja: $S_1' = C \cdot S_0$ (S_m Spiegelung an der Ebene durch die Atome m und $m+3$; S_m' Spiegelung an der Ebene durch die Seitenmitten zwischen den Atomen m und $m-1$, $m+n/2$ und $m+n/2-1$; C zyklische Vertauschung der Atome: $C\,\psi^K = \varepsilon^K\,\psi^K$.

[2]) Ist die Linearkombination $\alpha\,\psi_{\varepsilon^1} + \beta\,\psi_{\varepsilon^{-1}}$ der zum gleichen Eigenwert gehörigen Funktionen ψ_{ε^1}, $\psi_{\varepsilon^{-1}}$ symmetrisch in bezug auf v_0, so gilt nach I, (27), (28): $S_2'(\alpha\,\psi_{\varepsilon^1} + \beta\,\psi_{\varepsilon^{-1}}) = C^3 S_0(\alpha\,\psi_{\varepsilon^1} + \beta\,\psi_{\varepsilon^{-1}}) = -(\alpha\,\psi_{\varepsilon^1} + \beta\,\psi_{\varepsilon^{-1}})$, woraus die Behauptung leicht folgt. Entsprechend zeigt man die Symmetrieeigenschaft des Beitrags von $0\,\varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$.

Atom (3) dieselbe Störung wir das Atom 0 hätte und sich von den o- und m-Atomen unterscheiden würde. Das steht mit dem experimentellen Verhalten im Widerspruch, wonach o und p annähernd gleichwertig sind, während m in seinem Verhalten herausfällt.

Es wurde nun bereits in I diskutiert, daß die erste Methode, welche die sogenannten „polaren Zustände" (im Sinne von Slater) nicht berücksichtigt, nur einen Teil aller derjenigen Terme liefert, welche durch die Wechselwirkung der in den tiefsten nicht durch die „Gerüstelektronen" besetzten $[p]_h$-Zuständen befindlichen 6 Elektronen entstehen. Außerdem ließ nur die *„zweite Methode"* die besondere Bedeutung der Zahl 6 solcher Elektronen erkennen. Wir sehen nun auch hier, daß die erste Methode offenbar keine den wirklichen Verhältnissen entsprechende Näherungsmethode ist.

Wir legen daher weiter die *zweite Methode*, welche alle durch die genannte Wechselwirkung entstehenden Terme liefert, zur Berechnung von $\Delta\varrho$ zugrunde. Natürlich liefert auch sie nicht alle Terme, welche bei Vorhandensein der Störung mit dem Grundterm kombinieren, denn es gibt noch höhere Terme, die nicht durch die $[p]_h$-Zustände angenähert werden können. Da diese aber bedeutend höher liegen werden, werden wir sie vernachlässigen können. Wir wollen sogar noch weiter gehen und nur diejenigen Terme berücksichtigen, welche durch einfache Anregung des Grundzustandes entstehen, d. h. durch Anregung eines Elektrons aus einem χ^1 in einem χ^2 oder χ^3-Zustand (vgl. I, S. 240 ff); denn einer doppelten oder mehrfachen Anregung wird eine bedeutend höhere Anregungsenergie $W_t - W_0$ entsprechen, so daß der Einfluß dieser Zustände klein sein wird. Dann haben wir nur die Terme zu betrachten, welche aus den Besetzungen 001112 und 001113 entstehen (vgl. I, Fig. 4, links). Von diesen kombinieren bei Vorhandensein der Störung durch den Substituenten nur die folgenden mit dem Grundzustand $0\,\varepsilon^0+$:

$$\left.\begin{array}{ll} 0\,\varepsilon^1,\ \varepsilon^{-1},\ 0\,\varepsilon^3+ & \text{(entstanden aus 001112),} \\ 0\,\varepsilon^2,\ \varepsilon^{-2} & \text{(entstanden aus 001113).} \end{array}\right\} \tag{8}$$

Die gesamte Störung $\Delta\varrho$ setzt sich also unter Vernachlässigung mehrfach angeregter Zustände aus Beiträgen zusammen, die einzeln genommen die Symmetrien der Fig. 9, 8, 10 haben.

Diese Beiträge sind zu berechnen. Hierzu legen wir die Eigenfunktionen und Eigenwerte zugrunde, wie sie sich nach der in I diskutierten zweiten Methode ergeben. Wie dort ausgeführt, tragen wir der Wechselwirkung zwischen den Elektronen im Sinne der Hartreeschen Methode Rechnung,

vernachlässigen aber die Austauschwirkungen; d. h. wir sehen aus derselben Besetzung entstehende Terme als energetisch nicht voneinander verschieden an. Ferner können wir das Hartreepotential für die Besetzungen 001111, 001112, 001113 als nahe gleich ansehen. Dann werden nach der Energieformel [vgl. I, (35), (35a)]:

$$W^k = W_0 - \alpha - 2\beta \cos \frac{2\pi k}{6} \tag{9}$$

die Energienenner $W - W_t$ für die aus 001112 entstehenden Zustände $0\,\varepsilon^1$, ε^{-1}, $0\,\varepsilon^3+$ gleich der Energiedifferenz zwischen einem $k = 1$- und einem $k = 2$-Zustand:

$$W - W_t = -2\beta \quad \text{für} \quad 0\,\varepsilon^1, \varepsilon^{-1}, 0\,\varepsilon^3+ \tag{10}$$

und für den aus 001113 entstandenen $0\,\varepsilon^2$, ε^{-2}-Zustand gleich der Energiedifferenz zwischen einem $k = 1$- und einem $k = 3$-Zustand:

$$W - W_t = -3\beta \quad \text{für} \quad 0\,\varepsilon^2, \varepsilon^{-2}. \tag{11}$$

Mit diesen Energienennern haben wir zunächst die b_t für die drei Zustände zu berechnen, die wir durch die Indizes I, II, III unterscheiden:

$$b_{\mathrm{I}} \quad \text{für} \quad \psi_{\mathrm{I}} \equiv \psi_{0\,\varepsilon^0+} \tag{12a}$$

gehörig zum $0\,\varepsilon^3_+$-Term;

$$b_{\mathrm{II}} \quad \text{für} \quad \psi_{\mathrm{II}} \equiv \psi_{0\,\varepsilon^1,\,\varepsilon^{-1}+}, \tag{12b}$$

gehörig zur in bezug auf v_0 spiegelungssymmetrischen Linearkombination ψ_{II} der Eigenfunktionen des $0\,\varepsilon^1$, ε^{-1}-Terms;

$$b_{\mathrm{III}} \quad \text{für} \quad \psi_{\mathrm{III}} \equiv \psi_{0\,\varepsilon^2,\,\varepsilon^{-2}+}, \tag{12c}$$

entsprechend für den $0\,\varepsilon^2$, ε^{-2}-Term.

Für die von den Energienennern freien Koeffizienten schreiben wir:

$$a_t = \int A_0\, \psi\, \bar{\psi}_t\, d\tau = b_t\,[W - W_t], \tag{13}$$

also

$$\left.\begin{aligned} a_{\mathrm{I}} &= \int A_0\, \psi\, \bar{\psi}_{\mathrm{I}}\, d\tau, \\ a_{\mathrm{II}} &= \int A_0\, \psi\, \bar{\psi}_{\mathrm{II}}\, d\tau, \\ a_{\mathrm{III}} &= \int A_0\, \psi\, \bar{\psi}_{\mathrm{III}}\, d\tau. \end{aligned}\right\} \tag{13a}$$

Die Berechnung von $a_{\mathrm{I}}, a_{\mathrm{II}}, a_{\mathrm{III}}$ ist im Anhang durchgeführt; sind [vgl. I, (36)]

$$\left.\begin{aligned} \chi^k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{f=0}^{5} \varepsilon^{fk}\, \psi\left(r, z, \varphi - \frac{2\pi}{n} f\right) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{f=0}^{5} \varepsilon^{fk}\, \psi_f(x); \\ k = 0, \pm 1, \pm 2, 3; \quad \varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{6}} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

die zu den Zahlen k gehörigen Funktionen, so ergibt sich [Formeln (A 12), (A 13), (A 14) des Anhangs] zunächst:

$$\left.\begin{aligned} a_{\mathrm{I}} &= \int A_0(x)\,[\chi^1(x)\,\chi^2(x) + \chi^{-1}(x)\,\chi^{-2}(x)]\,dx, \\ a_{\mathrm{II}} &= \int A_0(x)\,[\chi^1(x)\,\chi^{-2}(x) + \chi^{-1}(x)\,\chi^2(x)]\,dx, \\ a_{\mathrm{III}} &= \int A_0(x)\,[\chi^1(x)\,\chi^3(x) + \chi^{-1}(x)\,\chi^3(x)]\,dx. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Nun wird nach (14):

$$\chi^k(x)\,\chi^{k'}(x) = \frac{1}{6}\sum_{f=0}^{5}\sum_{g=0}^{5}\varepsilon^{fk+gk'}\,\psi_f(x)\,\psi_g(x). \tag{16}$$

$A_0(x)$ hat seine größten Beträge in der Nähe des Atoms C_0. Der Hauptbeitrag zum Integral rührt also in allen drei Fällen von der Umgebung des Atoms C_0 her. Daher werden von den Doppelsummen (16) hauptsächlich diejenigen Glieder etwas zu den a beitragen, welche ψ_0^2 und $\psi_0\,\psi_1 \cdot \psi_0\,\psi_5$ enthalten. Hiervon sind aber die Beiträge der Glieder mit $\psi_0\,\psi_1$, $\psi_0\,\psi_5$ wieder klein gegen das Glied mit ψ_0^2, weil ψ_1 und ψ_5 in der Nähe des Atoms C_0 schon stark abgeklungen sind. Wir können deshalb näherungsweise in allen drei Fällen alle Produkte $\psi_f(x)\;\psi_g(x)$ bis auf $\psi_0^2(x)$ vernachlässigen und erhalten dann:

$$a_{\mathrm{I}} = a_{\mathrm{II}} = a_{\mathrm{III}} = \frac{1}{3}\int A_0(x)\,\psi_0^2(x)\,dx = \frac{1}{3}\,a; \tag{17}$$

$$a = \int A_0(x)\,\psi_0^2(x)\,dx. \tag{17a}$$

a mißt die potentielle Energie der ungestörten Ladungsverteilung eines beim Atom C_0 befindlichen $[p]_h$-Elektrons, dessen Wechselwirkung mit den Feldern der Nachbaratome aufgehoben gedacht ist, im Felde der dort befindlichen Störung A_0. Hiermit wird also nach (10), (12a), 12b) und (13):

$$b_{\mathrm{I}} = b_{\mathrm{II}} = -\frac{a}{3}\cdot\frac{1}{2\beta}, \tag{18a}$$

und nach (11), (12c), (13):

$$b_{\mathrm{III}} = -\frac{a}{3}\cdot\frac{1}{3\beta}. \tag{18b}$$

Mit diesen Koeffizienten ist nach (6) die Störung $\Delta\varrho$ der Ladungsverteilung zu berechnen; man erhält:

$$\Delta\varrho = 6\,e\,\frac{a}{3\beta}\left[\frac{1}{2}\int[\psi\,\bar{\psi}_{\mathrm{I}} + \bar{\psi}\,\psi_{\mathrm{I}}]\,d\tau' + \frac{1}{2}\int[\psi\,\bar{\psi}_{\mathrm{II}} + \bar{\psi}\,\psi_{\mathrm{II}}]\,d\tau' + \frac{1}{3}\int(\psi\,\bar{\psi}_{\mathrm{III}} + \bar{\psi}\,\psi_{\mathrm{III}})\,d\tau'\right]. \tag{19}$$

Die Berechnung der Integrale ist im Anhang durchgeführt; sie liefert zunächst nach (A 18, 19, 20):

$$P_{\mathrm{I}} = \int [\psi \bar{\psi}_{\mathrm{I}} + \bar{\psi} \psi_{\mathrm{I}}]\, d\tau' = \tfrac{1}{3}\{\chi^1(x)\chi^2(x) + \chi^{-1}(x)\chi^{-2}(x)\}, \quad (20\,\mathrm{a})$$

$$P_{\mathrm{II}} = \int [\psi \bar{\psi}_{\mathrm{II}} + \bar{\psi} \psi_{\mathrm{II}}]\, d\tau' = \tfrac{1}{3}\{\chi^1(x)\chi^{-2}(x) + \chi^{-1}(x)\chi^2(x)\}; \quad (20\,\mathrm{b})$$

$$P_{\mathrm{III}} = \int [\psi \bar{\psi}_{\mathrm{III}} + \bar{\psi} \psi_{\mathrm{III}}]\, d\tau = \tfrac{1}{3}\{\chi^1(x)\chi^3(x) + \chi^{-1}(x)\chi^3(x)\}. \quad (20\,\mathrm{c})$$

Setzen wir hierin (16) ein und berücksichtigen als Hauptglieder in (16) nur die in den $\psi_f(x)$ quadratischen Glieder, so kommt:

$$P_{\mathrm{I}} = \tfrac{1}{18} \sum_{f=0}^{5} (\varepsilon^{3f} + \varepsilon^{-3f})\, \psi_f^2(x);$$

$$P_{\mathrm{II}} = \tfrac{1}{18} \sum_{f=0}^{5} (\varepsilon^{f} + \varepsilon^{-f})\, \psi_f^2(x);$$

$$P_{\mathrm{III}} = \tfrac{1}{18} \sum_{f=0}^{5} (\varepsilon^{2f} + \varepsilon^{-2f})\, \psi_f^2(x);$$

und dies in (19) eingesetzt ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\varrho(x) = \frac{e\,a}{54\,\beta}\Big[3\sum_{f=0}^{5}(\varepsilon^{3f} + \varepsilon^{-3f})\,\psi_f^2(x) + 3\sum_{f=0}^{5}(\varepsilon^{f} + \varepsilon^{-f})\,\psi_f^2(x) \\ + 2\sum_{f=0}^{5}(\varepsilon^{2f} + \varepsilon^{-2f})\,\psi_f^2(x)\Big]; \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

oder wenn wir statt den ε-Potenzen den cos einführen:

$$\Delta\varrho(x) = \frac{e\,a}{54\,\beta}\sum_{f=0}^{5}\left\{6\cos\pi f + 6\cos\frac{\pi}{3}f + 4\cos\frac{2\pi}{3}f\right\}\psi_f^2(x). \quad (22)$$

Maßgebend für die absolute Größe der Störung $\Delta\varrho$ ist das Verhältnis a/β. Dabei ist a ein Maß für die Störungsenergie eines $[p]_h$-Elektrons im Felde der Störung (des Substituenten), und β hängt von dem Übereinandergreifen der Potentialfelder und Eigenfunktionen bei benachbarten Atomen ab [vgl. I, (35a)][1]).

Die Beiträge, welche die drei cos-Ausdrücke unter der Summe in Einheiten $\frac{e\,a}{54}\,\psi_f^2(x)$ an den Stellen der verschiedenen Atome f liefern, sowie

[1]) Für den Leser, welcher die Ableitung dieser Formel nicht hat folgen können, sei zum Verständnis nochmals bemerkt: $\Delta\varrho$ ist die zusätzliche Ladungsdichte, welche durch den bei C_0 befindlichen Substituenten im Ringe reduziert wird; $f = 0, 1 \ldots 5$ zählt die Atome längs des Ringes und $\psi_f^2(x)$ ist näherungsweise die Ladungsdichte beim Atom f für das ungestörte Benzol. — e ist die Ladung des Elektrons.

ihre Summen, sind in der folgenden Tabelle angegeben. Dabei ist eine doppelte Zählung der Atome angegeben; einmal so wie wir dies hier taten, von 0 bis 5, das andere Mal, wie in der Chemie üblich, von 1 bis 6. In ersterer Zählung ist also beim Atom 0, in letzterer beim Atom 1 substituiert.

Beiträge zu $\Delta\varrho$ als Vielfaches von $\frac{ea}{54\beta}\psi_f^2(x)$ an den Stellen f . der Atome	$f=0$	1	2	3	4	5	Zählung wie hier
	$f+1=1$	2	3	4	5	6	Zählung wie in d. Chemie üblich
Herrührend von $6\cdot\cos\pi f$ . . .	+6	−6	+6	−6	+6	−6	
„ „ $6\cdot\cos\frac{\pi}{3}f$ . .	+6	+3	−3	−6	−3	+3	
„ „ $4\cos 2\frac{\pi}{3}f$ . .	+4	−2	−2	+4	−2	−2	
$\Delta\varrho$ als Vielfaches von $\frac{ea}{54\beta}\psi_f^2(x)$	+16	−5	+1	−8	+1	−5	

Nach den einleitenden Überlegungen dieses Abschnitts (siehe S. 316) ist die Störung A_0 positiv für positive (Beispiel NO_2) und negativ für negative (Beispiel Cl) Substituenten; nach (17a) gilt daher dasselbe für a. Mithin wird in den beiden Fällen die Störung der Ladungsverteilung der 6 $[p]_h$-Elektronen längs des Ringes durch die beiden Bilder der Fig. 11 und 12 veranschaulicht. Die angeschriebenen Zahlen sind dabei Verhältniszahlen, die jeweils mit $\frac{e|a|}{54\beta}\psi_f^2$ zu multiplizieren sind.

Fig. 11.

Fig. 12.

Die Störung der Ladungsverteilung der 6 $[p]_h$-Elektronen hat also überall gerade das umgekehrte Vorzeichen wie in den Vorländerschen Bildern. Es ist beispielsweise im $C_6H_5NO_2$ die negative Ladung in o und p gegenüber dem Benzol erhöht, in m vermindert. Das heißt die Elektronen werden von dem C-Atom, an welchem substituiert ist, sowie etwas von dem m-C-Atom nach den o- und p-C-Atomen „fortgedrückt".

3. Diskussion der theoretischen Ergebnisse an Hand der experimentellen Materials. a) Substitutionsreaktionen an monosubstituierten Benzolen. Bei

der Diskussion beschränken wir uns auf die Ergebnisse solcher Versuche, bei denen quantitative Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur vorliegen, da, wie im 1. Abschnitt ausgeführt, nur aus solchen Versuchen sich quantitative Aussagen über die „dirigierenden Wirkungen" verschiedener Substituenten machen lassen. Das experimentelle Material, welches diesen Anforderungen genügt, ist nicht eben umfangreich. Insbesondere ist unseres Wissens bisher keine einzige Reaktion sowohl am Benzol als an monosubstituierten Benzolen in dieser Weise untersucht worden. Dagegen sind in einigen Fällen die Verhältnisse der G. K. für o-, m-, p-Substitution in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt worden. Es handelt sich hier um Versuche von Holleman[1]) und Mitarbeitern über die Nitrierung von Toluol[2]), Chlorbenzol[3]), Brombenzol[4]), Jodbenzol[5]), der Benzoesäure[6]) sowie des Benzoesäuremethylesters[7]); ferner von van der Laan über die Bromierung des Toluols[8]). Bei diesen Versuchen wurden für verschiedene Reaktionstemperaturen die Mengenverhältnisse, in welchen die isomeren Substitutionsprodukte (o, m, p) entstehen, mit Hilfe des Schmelzdiagramms bestimmt. Diese Verhältnisse geben zugleich die Verhältnisse der G. K., welche jedoch, da es zwei o-, m-, aber nur eine p-Stellung gibt, zum Vergleich auf eine Stelle bezogen werden müssen. Die experimentellen Daten ergeben, daß die Logarithmen dieser Verhältnisse praktisch temperaturunabhängig sind; das bedeutet nach (1), daß die „Aktionskonstanten" α für o-, m-, p-Substitution nur sehr wenig voneinander verschieden sein können. Dann aber ist es möglich, aus den Verhältnissen der G. K. die Differenzen der Aktivierungswärmen Q für o-, m-, p-Substitution zu berechnen[9]). In dieser Weise findet man für die Differenzen der Aktivierungswärmen (Q_o, Q_m, Q_p Aktivierungswärme für o-, m-, p-Substitution) in cal:

---

[1]) A. F. Holleman, Rec. Trav. Chim. **18**, 267, 1899 u. später.
[2]) Ebenda **28**, 408, 1909.
[3]) Ebenda **19**, 188, 1900.
[4]) Ebenda **19**, 364, 1900.
[5]) Ebenda **20**, 352, 1901; **32**, 134, 1913.
[6]) Ebenda **18**, 283, 1899.
[7]) Ebenda **18**, 285, 1899.
[8]) F. H. van der Laan, Rec. Trav. Chim. **26**, 1, 1907.
[9]) Diese Art der Auswertung der Hollemanschen Versuche wurde von Scheffer vorgenommen. F. E. C. Scheffer, Versl. Akad. Wet. Amsterdam **21**, 1143, 1913; Proc. Acad. Wet. Amsterdam **15**, 1118, 1913; Scheffer u. Brandsma, Rec. Trav. Chim. **45**, 522, 1926. Die untenstehenden Angaben sind zum Teil neu berechnet; vgl. auch W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organ. Chemie Bd. II, S. 253ff., Leipzig 1931.

Nitrierung $C_6H_5X + HNO_3 = C_6H_4XNO_2 + H_2O$.

	Toluol $C_6H_5CH_3$	Chlorbenzol C_6H_5Cl	Brombenzol C_6H_5Br	Jodbenzol C_6H_5J	Benzoësäure C_6H_5COOH	Benzoësäure-methylester $C_6H_5COOCH_3$
$Q_o - Q_p$	135	825	647	560	Die p-Verbindung entsteht nicht in meßbarer Menge	
$Q_m - Q_o$	1490	Die m-Verbindung entsteht nicht in meßbarer Menge			— 800	— 500
$Q_m - Q_p$	1625					

Bromierung des Toluols: $C_6H_5CH_3 + Br_2 = C_6H_4BrCH_3 + HBr$: $Q_o - Q_p = 658$ cal. Die m-Verbindung entsteht nicht in meßbarer Menge.

Man ersieht hieraus, daß CH_3 und die Halogene in o- und p-Stellung dirigieren, wobei aber durchweg in p- leichter als in o-Stellung substituiert wird ($Q_o - Q_p > 0$!). Der Unterschied nimmt in der Reihenfolge CH_3, J, Br, Cl zu; er hängt, wie der Vergleich zwischen der Nitrierung und Bromierung des Toluols zeigt, stark von der betrachteten Reaktion ab. Im Gegensatz hierzu dirigieren COOH und $COOCH_3$ vorwiegend in m-Stellung; es entsteht die o-Verbindung nur in geringer, die p-Verbindung nicht in meßbarer Menge. Im allgemeinen gilt die Regel, daß ein und dieselbe Reaktion bei Vorhandensein eines in o-, p-Stellung dirigierenden Substituenten leichter vor sich geht, als bei Vorhandensein eines in m-Stellung dirigierenden Substituenten; und daß ferner im ersteren Falle eine erhöhte, im letzteren Falle eine wenig veränderte Reaktionsfähigkeit gegenüber derjenigen am nicht substituierten Benzol vorhanden ist. Doch können mangels experimentellen Materials, das die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten in den verschiedenen Fällen liefern sollte, quantitative Belege hierfür nicht gegeben werden.

Wir deuten auf Grund unserer Theorie den Einfluß eines Substituenten auf die Reaktionsfähigkeiten der in verschiedenen Stellungen befindlichen H-Atome durch die in den verschiedenen Stellungen verschiedene „induzierte" Ladungsdichte der $[p]_h$-Elektronen. Beispielsweise ist im C_6H_5Cl am o- und p-C-Atom Stellung gegenüber dem Benzol selbst ein Überschuß an positiver, am m-C-Atom ein geringer Überschuß an negativer Ladung vorhanden (vgl. Fig. 12). Infolge der Coulombschen Kräfte zwischen diesen Ladungsüberschüssen und dem positiven H-Kern überlagert sich daher über den räumlichen Potentialverlauf, welcher im Falle des Benzols die Arbeit angibt, um das H-Atom aus seiner normalen Lage zu entfernen, in o- und p-Stellung ein abstoßendes und in m-Stellung ein anziehendes Potential. Dadurch wird in o- und p-Stellung die Abtrennungsarbeit des H^+ erniedrigt und der Gleichgewichtsabstand CH erhöht werden, während

für die m-Stellung das umgekehrte gilt. Die Größe dieser Änderungen von Abtrennungsarbeit und Abstand wird dabei mit der Größe der durch den Substituenten hervorgerufenen Störung [gemessen durch a, vgl. (17a)] symbat sein. In der Reihe der Halogene wird man beispielsweise für die Größe der Störung Symbasie mit dem Dipolmoment der Halogenbenzole erwarten, also die Reihenfolge J, Br, Cl. Die Dipolmomente ($\mu \cdot 10^{18}$) sind[1]):

	$\mu \cdot 10^{18}$
C_6H_5J	1,30
C_6H_5Br	1,49—1,52
C_6H_5Cl	1,5—1,61

Es erscheint nun einleuchtend, daß die A. W. für ein und dieselbe Reaktion mit einem weniger fest gebundenen H-Atom kleiner ist als für diejenige mit einem fester gebundenen, wenn sich hierüber auch keine allgemeinen Aussagen machen lassen, da die A. W. auch vom anderen Reaktionspartner abhängt. Nach der Londonschen Theorie[2]) sogenannter adiabatischer Reaktionen wird durch Abstandsvergrößerung der bei der Reaktion zu trennenden Atome der „Abstoßungswall" zwischen diesen Atomen und dem dritten Reaktionspartner erniedrigt, was einer Verminderung der A. W. entspricht. Ohne auf den Reaktionsmechanismus näher einzugehen, wird man daher annehmen dürfen, daß Verminderung des Anziehungspotentials und damit Abstandsvergrößerung durch Überschuß an positiver Ladung Verkleinerung der A. W. bewirkt, und umgekehrt. Dann aber haben wir nach Fig. 12 für negative Substituenten (CH_3, Halogene) gegenüber dem Benzol etwas erhöhte A. W. für m-, und erniedrigte A. W. für o- und p-Stellung zu erwarten; und zwar für p- stärker erniedrigte A. W. als für o-Stellung: $Q_o - Q_p > 0$. Letzteres trifft nach der obigen Übersicht durchweg zu. Im Falle der Halogene ist offenbar Q_m verglichen mit Q_o und Q_p so groß, daß die m-Verbindung nicht in meßbarer Menge entsteht. Für die Halogenide gilt ferner die nach dem obigen zu erwartende Reihenfolge der Unterschiede $Q_o - Q_p$. Beim Toluol, wo $Q_o - Q_p$ bei der Nitrierung bedeutend kleiner als für die Halogene ist, entsteht die m-Verbindung in geringer Menge; d. h. es ist offenbar $Q_m - Q_o$ und $Q_m - Q_p$ kleiner als

[1]) P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929. 2. Nachtrag zur Tabelle „Elektrische Momente", 1931. Dort Angabe der Literatur.

[2]) F. London in P. Debye, Probleme der modernen Physik (Sommerfeld-Festschrift), S. 104, Leipzig 1928; s. auch H. Eyring u. M. Polanyi, ZS. f. phys. Chem. (B) **12**, 279, 1931.

bei den Halogenen. Angaben über die Änderung der A. W. gegenüber dem Benzol selbst lassen sich leider mangels experimenteller Daten nicht machen.

Für die positiven Substituenten COOH, $COOCH_3$ ist $Q_m - Q_o < 0$ und Q_p offenbar so groß, daß die p-Verbindung nicht in meßbarer Menge entsteht. Dieses Verhalten ist im Einklang mit der durch Fig. 11 gegebenen Ladungsverteilung.

Sowohl aus dem Experiment wie aus der Theorie ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen o- und p-Stellung; und zwar liefert die Theorie diesen Unterschied im richtigen Sinne. Ferner ergibt die Theorie nur einen relativ kleinen Unterschied der m-Stellung gegenüber dem ungestörten Benzol. Da somit kein einfaches Alternieren stattfindet, ziehen wir es vor, von der Theorie der „induzierten Polaritäten" anstatt der „induzierten *alternierenden* Polaritäten" zu sprechen. Es ist auch bereits von den Chemikern erkannt worden, daß man mit einem rein alternierenden Effekt nicht auskommt, und man hat deshalb neben einem solchen noch einen besonderen „allgemeinen" sowie einen besonderen „ortho"-Effekt angenommen. Eine solche Aufteilung in einzelne Effekte, die sich nicht voneinander trennen lassen, führte indessen nicht viel weiter[1]).

Wir halten es übrigens nicht für sicher, daß die Theorie für die relativ kleine Störung der m-Stellung das richtige Zeichen liefert; eine experimentelle Prüfung hierfür wäre durch Vergleich ein und derselben Reaktion am Benzol und an monosubstituierten Benzolen sehr erwünscht. *Allgemein möchten wir vor einer allzu schematischen Anwendung der durch die Fig. 11 bzw. 12 gegebenen Schemata warnen.* Denn ihre Ableitung enthält eine Reihe von Vereinfachungen, deren quantitativer Einfluß sich nicht ohne weiteres übersehen läßt. So haben wir bei der Störungsrechnung lediglich die — allerdings die größten Beiträge liefernden — einfach angeregten Zustände berücksichtigt, ferner die Energiewerte der angeregten Zustände unter Vernachlässigung des Elektronenaustausches und unter Annahme der Gültigkeit der Blochschen Formel (9) (tiefe Potentialmulden) berechnet und ferner bei der Berechnung der gestörten Ladungsverteilung das Übereinandergreifen der Eigenfunktionen bei benachbarten Atomen vernachlässigt. [$\psi_f(x)\,\psi_{f+1}(x)$ vernachlässigt neben $\psi_f^2(x)$ und $\psi_{f+1}^2(x)$]. Es ist durchaus möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß infolge dieser Umstände das Resultat der Theorie in quantitativer Hinsicht nur roh richtig ist. Da jedoch das quantitative experimentelle Material sehr dürftig ist, scheint uns eine

[1]) Vgl. die Bemerkungen bei W. Hückel, l. c. S. 263, 264.

weitere Verfeinerung der Theorie *zurzeit* unangebracht. Die obige Diskussion aber dürfte gezeigt haben, daß im Falle monosubstituierter Benzole das charakteristische Verhalten, soweit es zurzeit bekannt ist, richtig erfaßt wird. Auch die oben erwähnte Regel über die erhöhte Reaktionsfähigkeit „negativ substituierter" und die wenig veränderte „positiv substituierter" Benzole ist mit der Theorie im Einklang. Denn für den ersten Fall ist die A. W. für o- und p- relativ stark vermindert, für m-Stellung relativ schwach erhöht; für den zweiten Fall aber für o- und p- relativ stark erhöht, für m-Stellung aber nur relativ schwach vermindert (wenn man in beiden Fällen gleiche Absolutwerte der Störung vergleicht).

b) Die disubstituierten Benzole. Schlußbemerkungen. Im Falle der disubstituierten Benzole (und erst recht der mehrfach substituierten) wird man vom Standpunkt der hier entwickelten Theorie von vornherein kompliziertere Verhältnisse erwarten müssen. Wäre die Störung des Ringes durch einen Substituenten unabhängig von der Anwesenheit anderer Substituenten, und würden sich die Substituenten nicht auch direkt beeinflussen, so lägen die Verhältnisse auch hier kaum komplizierter als bei den monosubstituierten Benzolen. Denn dann wäre die durch die beiden Substituenten hervorgerufene Störung der Ladungsverteilung gleich der Summe der Störungen, welche die Substituenten einzeln hervorrufen würden, wenigstens solange die Störung der Ladungsdichte klein gegen die ungestörte Ladungsdichte selbst ist [d. h. solange die Glieder zweiter Ordnung in den b_t gegen die in b_t linearen Glieder vernachlässigt werden können; vgl. (4), (5a), (6)]. In Wirklichkeit ist nun aber die durch einen Substituenten A hervorgerufene Störung nicht unabhängig von der durch den anderen Substitutienten B hervorgerufenen Störung ($A =$ oder $\neq B$). Denn A und B beeinflussen die gesamte Ladungsverteilung; die von A hervorgerufene Störung wirkt auf B zurück und umgekehrt, so daß u. a. die Abstände der Atome A und B von den C-Atomen, an die sie gebunden sind, im disubstituierten Benzol von denen in den monosubstituierten Benzolen abweichen werden. Infolgedessen wird man die gesamte Störung der Ladungsverteilung nur in roher Annäherung durch Superposition der Störung eines mit A und eines mit B substituierten Benzols (in entsprechender Stellung) erhalten. *Schon aus diesem Grunde kann man keine strenge Gültigkeit der Vektoraddition von Dipolmomenten in disubstituierten Benzolen erwarten,* ganz abgesehen von einem etwa vorhandenen direkten Einfluß der Substituenten aufeinander und einer etwa stattfindenden Verzerrung des Ringes. Immerhin wird man versuchen dürfen, in allererster Annäherung die Störungen durch Superposition aus denjenigen

Störungen zu berechnen, die den monosubstituierten Benzolen entsprechen. Dann sollte man beispielsweise für die Reaktion[1]):

$$C_6H_4(NO_2)Cl + NaOCH_3 = C_6H_4(NO_2)(OCH_3) + NaCl$$

folgendes erwarten. Die „positive" NO_2-Gruppe induziert an der Stelle, wo das „negative" Cl gebunden ist, einen Überschuß an negativer Ladung gegenüber der dort für das C_6H_5Cl vorhandenen Ladung, wenn das Cl in o- und p-, einen solchen an positiver Ladung, wenn es in m-Stellung zum NO_2 steht. Dementsprechend ist das negative Cl in o und p gelockert (und zwar in p stärker als in o) und in m etwas gefestigt. Im Einklang mit diesen Überlegungen lieferte das Experiment als Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten für die Reaktion mit Cl in o:

$$Q_o = 23100, \qquad \alpha_o = 8 \cdot 10^{11}\ \mathrm{min}^{-1},$$

und in p:

$$Q_p = 22900, \qquad \alpha_p = 2{,}5 \cdot 10^{12}\ \mathrm{min}^{-1},$$

während die Reaktion für Cl in m nicht stattfindet. Entsprechendes gilt für die Reaktion[2])

$$C_6H_4(NO_2)Cl + HN(C_2H_5)_2 = C_6H_4(NO_2)(N(C_2H_5)_2) + HCl.$$

Mit der Theorie steht ferner im Einklang, daß bei der Reaktion

$$C_6H_4Cl_2 + NaOCH_3 = C_6H_4Cl(OCH_3) + NaCl.$$

die Reaktion für m-Stellung am schnellsten und für p-Stellung am langsamsten verläuft. Als Verhältnisse für die Geschwindigkeitskonstanten (bei 175° C) fand Holleman[3]):

$$K_{\mathrm{meta}} : K_{\mathrm{ortho}} : K_{\mathrm{para}} = 4{,}44 : 3{,}55 : 1.$$

Die Temperaturabhängigkeit der G. K. ist hier leider nicht gemessen worden, so daß sich nicht erkennen läßt, wieweit für die Unterschiede der G. K. die Unterschiede der Aktionskonstanten und wieweit diejenigen der A. W. maßgebend sind.

Besondere Schwierigkeiten boten bei der bisherigen Deutung Fälle wie der folgende:

$$\underset{\binom{\text{para}}{\text{ortho}}}{C_6H_4(NO_2)_2} + NaOC_2H_5 = \underset{\binom{\text{para}}{\text{ortho}}}{C_6H_4NO_2OC_2H_5} + NaNO_2.$$

---

[1]) A. F. Holleman, u. W. J. de Mooy. Rec. Trav. Chim. **35**, 11, 1915.
[2]) Dieselben, ebenda **35**, 28, 1915.
[3]) Dieselben, ebenda **35**, 27, 1915.

Hier liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt wie beim Dichlorbenzol. Die m-Verbindung reagiert nicht nach dieser Gleichung (hier wird die Nitrogruppe reduziert), dagegen die o- und p-Verbindung, und zwar die p- leichter als die o-Verbindung. Aus den von Steger[1]) bei drei Temperaturen gemessenen G. K. findet man als A. W.:

$$Q_p \cong 22000 - 22200 \text{ cal},$$

$$Q_o \cong 20100 - 21100 \text{ cal},$$

also

$$Q_p - Q_o \cong 1000 - 2000 \text{ cal}.$$

(Die Versuche sind offenbar nicht sehr genau.) Das leichtere Entstehen der p-Verbindung hat also seinen Grund nicht in einer geringeren A. W., sondern in einer (bedeutend) größeren Aktionskonstante! Für die entsprechende Reaktion mit Natriummethylat $NaOCH_3$ sind die Werte:

$$Q_p \cong 21350 - 23300 \text{ cal},$$

$$Q_o \cong 10000 - 20500 \text{ cal},$$

$$Q_p - Q_o \cong 2000 - 3000 \text{ cal}.$$

Wenn man bedenkt, daß das NO_2 als negatives Ion auftritt, so wird es verständlich, daß ein solches in der durch die „positive" NO_2-Gruppe gestörten o- und p-Stellung, wo negative Ladung induziert ist, leichter herausgeht als in der m-Stellung. Nicht in Einklang mit der Theorie ist aber, daß $Q_p - Q_o > 0$ ist, da p stärker als o gestört sein sollte. Man muß aber bedenken, daß die direkte Einwirkung der in o-Stellung befindlichen voluminösen NO_2-Gruppen beträchtlich sein wird, womit weiter hinwiederum auch eine beträchtliche Modifizierung der nach der Superposition zu erwartenden Ladungsverteilung einhergehen wird.

Aus entsprechenden Gründen wird man für mehrfach substituierte Benzole, insbesondere wenn sie kompliziertere Substituenten (wie NO_2) haben, sehr komplizierte Verhältnisse erwarten müssen, wie dies auch experimentell bekannt ist[2]). Die Leistungsfähigkeit der hier entwickelten Theorie der induzierten Polaritäten beim Benzol ist also begrenzt. Ihre

---

[1]) A. Steger, Rec. Trav. Chim. **18**, 20, 1899.

[2]) Siehe etwa die Untersuchungen von Holleman über die Reaktionen von Dichlornitrobenzolen mit Natriummethylat und Diäthylamin. A. F. Holleman, Rec. Trav. Chim. **35**, 1, 1915. Vgl. die Zusammenstellung in W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organ. Chemie Bd. II, S. 257, Leipzig 1931. Ferner de Crauw, Rec. Trav. Chim. **50**, 753, 1931.

Leistungsfähigkeit geht aber über diejenige der bisherigen Vorstellungen in den einfachen Fällen hinaus; vor allem aber ermöglicht sie im Gegensatz zu jenen Vorstellungen erst ein Verständnis jener notwendigerweise ad hoc gemachten Vorstellungen auf Grund der Quantentheorie.

Anhang.

Zur Berechnung der Koeffizienten $a_{\mathrm{I}}, a_{\mathrm{II}}, a_{\mathrm{III}}$ nach (13a) gewinnen wir zunächst die Eigenfunktionen ψ, ψ_{I}, ψ_{II}, ψ_{III} nach dem in I diskutierten Slaterschen Verfahren. In der Schreibweise von I (38) ist die Eigenfunktion ψ des Grundzustandes:

$$\psi \equiv \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, -1\beta) = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} \chi^{0\,\alpha}(x_1) \cdots \chi^{0\,\alpha}(x_6) \\ \chi^{0\,\beta}(x_1) \cdots \chi^{0\,\beta}(x_6) \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ \chi^{-1\beta}(x_1) \cdots \chi^{-1\beta}(x_6) \end{vmatrix} \cdot \quad \text{(A1)}$$

Durch einfache Anregung eines Elektrons aus einem $|k| = 1$- in einen $|k| = 2$-Zustand entstehen die folgenden, zu verschiedenen Werten von $K = \Sigma k$ und σ gehörigen Slaterfunktionen, welche die Ausgangsfunktionen für die Störungsrechnung des Elektronenaustausches sind:

Besetzung	Slaterfunktion	Resultierendes σ
0, 0, 1, 1, −1, 2 $K = 3$	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, 2\alpha)$	1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, 2\beta)$	−1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, 2\beta)$	0
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, 2\alpha)$	0
0, 0, −1, −1, 1, −2 $K = 3$	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, -2\alpha)$	1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, -2\beta)$	−1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, -2\beta)$	0
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, -2\alpha)$	0
0, 0, −1, −1, 1, 2 $K = 1$	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, 2\alpha)$	1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, 2\beta)$	−1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, 2\beta)$	0
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, 2\alpha)$	0
0, 0, 1, 1, −1, −2 $K = -1$	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, -2\alpha)$	1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, -2\beta)$	−1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, -2\beta)$	0
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, -2\alpha)$	0

Uns interessieren nur die hieraus entstehenden zu $s = 0$ gehörigen Terme. Sie sind Linearkombinationen der zu $\sigma = 0$ gehörigen Funktionen. Aus den zu $K = 3$ gehörigen Eigenfunktionen entstehen zwei solche Terme

$0\,\varepsilon^3+$ und $0\,\varepsilon^3-$. Von diesen interessiert wieder nur der $0\,\varepsilon^3+$-Term. Seine Eigenfunktion wird:

$$\psi_{0\,\varepsilon^3+} \equiv \psi_{\mathrm{I}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{\psi(0\alpha,0\beta,1\alpha,1\beta.-1\alpha,2\beta)-\psi(0\alpha,0\beta,1\alpha,1\beta,-1\beta,2\alpha)}{\sqrt{2}}\right.$$
$$\left.+\frac{\psi(0\alpha,0\beta,-1\alpha,-1\beta,1\alpha,-2\beta)-\psi(0\alpha,0\beta,-1\alpha,-1\beta,1\beta,-2\alpha)}{\sqrt{2}}\right\} \quad (A\,2)$$

Aus den zu $K=1$ und $K=-1$ gehörigen Funktionen ergibt sich für $s=0$:

$$\psi_{0\,\varepsilon^1} = \frac{\psi(0\alpha,0\beta,-1\alpha,-1\beta,1\alpha,2\beta)-\psi(0\alpha,0\beta,-1\alpha,-1\beta,1\beta,2\alpha)}{\sqrt{2}} \quad (A\,3a)$$

$$\psi_{0\,\varepsilon^{-1}} = \frac{\psi(0\alpha,0\beta,1\alpha,1\beta,-1\alpha,-2\beta)-\psi(0\alpha,0\beta,1\alpha,1\beta,-1\beta,-2\alpha)}{\sqrt{2}}, \quad (A\,3b)$$

und hieraus die in bezug auf v_0 spiegelungssymmetrische Linearkombination:

$$\psi_{\mathrm{II}} \equiv \psi_{0\,\varepsilon^1,\,\varepsilon^{-1}+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{0\,\varepsilon^1}+\psi_{0\,\varepsilon^{-1}}). \quad (A\,3c)$$

Entsprechend ergibt sich durch Anregung eines Elektrons aus einem $|k|=1$ in einen $k=3$-Zustand die zu $s=0$ gehörige Funktion

$$\psi_{\mathrm{III}} \equiv \psi_{0\,\varepsilon^2,\,\varepsilon^{-2}+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{0\,\varepsilon^2}+\psi_{0\,\varepsilon^{-2}}) \quad (A\,4a)$$

mit

$$\psi_{0\,\varepsilon^2} = \frac{\psi(0\alpha,0\beta,-1\alpha,-1\beta,1\alpha,3\beta)-\psi(0\alpha,0\beta,-1\alpha,-1\beta,1\beta,3\alpha)}{\sqrt{2}} \quad (A\,4b)$$

$$\psi_{0\,\varepsilon^{-2}} = \frac{\psi(0\alpha,0\beta,1\alpha,1\beta,-1\alpha,3\beta)-\psi(0\alpha,0\beta,1\alpha,1\beta,-1\beta,3\alpha)}{\sqrt{2}} \quad (A\,4c)$$

Alle Eigenfunktionen ψ, ψ_{I}, ψ_{II}, ψ_{III} sind hierbei bereits normiert.

Wir berechnen zunächst [vgl. (13)]:

$$a_{\mathrm{I}} = \int A_0\,\psi\,\bar{\psi}.\,d\tau. \quad (A\,5)$$

Hierin ist nach (2b) und (2c):

$$A_0 = A_0(x_1)+\cdots A_0(x_6) \quad (A\,5a)$$

ψ und ψ_{I} sind durch ($A\,1$) bzw. ($A\,2$) gegeben. ψ_{I} besteht aus zwei Summanden; wir berechnen zunächst den Anteil des ersten Summanden von ψ_{I} zum Integral ($A\,5$). Wir bezeichnen ihn mit $a_{\mathrm{I}}^{(1)}$; er wird (1, . . ., 6 statt x_1, . . ., x_6 geschrieben):

$$a_{\mathrm{I}}^{(1)} = \tfrac{1}{2}\int\{A_0(1)+\cdots+A_0(6)\}\,\psi(0\alpha,0\beta,1\alpha,1\beta,-1\alpha,-1\beta)\{\psi(0\alpha,0\beta,-1\alpha,-1\beta,1\alpha-2\beta)$$
$$-\psi(0\alpha,0\beta,-1\alpha,-1\beta,1\beta,-2\alpha)\}\,d\tau. \quad (A\,6)$$

Sind $i_1, i_2, \ldots, i_6$; $i_1', i_2', \ldots, i_6'$, kurz (i); (i'), irgend zwei Anordnungen der Elektronennummern 1, 2, ..., 6, so läßt sich das Integral schreiben:

$$a_1^{(1)} = \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{6!}\sum_{(i)}\sum_{(i')}\int\{A_0(1)+\cdots+A_0(6)\}[\chi^{0\alpha}(i_1)\chi^{0\beta}(i_2)\chi^{1\alpha}(i_3)\chi^{1\beta}(i_4)\chi^{-1\alpha}(i_5)\chi^{-1\beta}(i_6)]\cdot$$
$$\cdot[\chi^{0\alpha}(i_1')\chi^{0\beta}(i_2')\chi^{-1\alpha}(i_3')\chi^{-1\beta}(i_4')][\chi^{1\alpha}(i_5')\chi^{-2\beta}(i_6')-\chi^{1\beta}(i_5')\chi^{-2\alpha}(i_6')](-1)^{T_i+T_{i'}}d\tau. \quad (A\,7)$$

Dabei bedeutet $\sum_{(i)}\sum_{(i')}$ Summation über alle Anordnungen (i), (i'). Aus den beiden letzten Gliedern unter dem Integral (A 6) sind dabei die der gleichen Anordnung (i') zugehörenden Glieder zusammengefaßt. T_i, $T_{i'}$ sind die Anzahlen der Transpositionen, welche die Anordnungen (i) bzw. (i') in die normale Anordnung $[(E) = 1, 2, \ldots, 6]$ überführen. Betrachten wir eines der Summenglieder von (A 7), so ändert die Ausführung der Permutation P_i^{-1}, welche (i) in (E) überführt, gleichzeitig angewendet auf (i) und (i') nichts an dem Beitrag dieses Gliedes zu $a_1^{(1)}$, da $\{A_0(1)+\cdots+A_0(6)\}$ und $d\tau$ in allen Elektronen symmetrisch ist. Sie möge die Anordnung (i') in (j) überführen. Dann wird der Beitrag des Gliedes mit (i), (i') gleich demjenigen des Ausdruckes:

$$\frac{1}{2}\frac{1}{6!}\int\{A_0(1)+\cdots+A_0(6)\}[\chi^{0\alpha}(1)\chi^{0\beta}(2)\chi^{1\alpha}(3)\chi^{1\beta}(4)\chi^{-1\alpha}(5)\chi^{-1\beta}(6)]\cdot$$
$$\cdot[\chi^{0\alpha}(j_1)\chi^{0\beta}(j_2)\chi^{-1\alpha}(j_3)\chi^{-1\beta}(j_4)][\chi^{1\alpha}(j_5)\chi^{-2\beta}(j_6)-\chi^{1\beta}(j_5)\chi^{-2\alpha}(j_6)](-1)^{T_j}d\tau. \quad (A\,8)$$

Dabei konnten wir $(-1)^{T_j}$ an Stelle von $(-1)^{T_i+T_{i'}}$ schreiben [T_j Anzahl der Transpositionen, durch die (j) aus (E) hervorgeht], denn es wird (j) aus (E) durch $T_{i'}+T_i = T_j$ Transpositionen erhalten.

Nun liefert jedes (i) für jedes (j) gerade ein Glied der Form (A 8). Da es 6! Anordnungen (i) gibt, läßt sich also an Stelle von (A 7) schreiben:

$$a_1^{(1)} = \tfrac{1}{2}\sum_{(j)}\int\{A_0(1)+\cdots+A_0(6)\}[\chi^{0\alpha}(1)\chi^{0\beta}(2)\chi^{1\alpha}(3)\chi^{1\beta}(4)\chi^{-1\alpha}(5)\chi^{-1\beta}(6)]$$
$$[\chi^{0\alpha}(j_1)\chi^{0\beta}(j_2)\chi^{-1\alpha}(j_3)\chi^{-1\beta}(j_4)][\chi^{1\alpha}(j_5)\chi^{-2\beta}(j_6)-\chi^{1\beta}(j_5)\chi^{-2\alpha}(j_6)](-1)^{T_j}d\tau. \quad (A\,9)$$

Wegen der Unitaritätsbeziehungen der χ^k und der Spinfunktionen:

$$\int\chi^k(x_i)\chi^{\overline{k'}}(x_i)\,d\,x_i = \delta_{k\,k'} \quad \text{oder} \quad \int\chi^k(x_i)\chi^{-k'}(x_i)\,d\,x_i = \delta_{k,\,k'} \qquad (A\,10)$$

und

$$\left.\begin{aligned}\sum_{\sigma_i}\alpha(\sigma_i)\,\overline{\alpha(\sigma_i)} &= \sum_{\sigma_i}\beta(\sigma_i)\,\overline{\beta(\sigma_i)} = 1\\ \sum_{\sigma_i}\alpha(\sigma_i)\,\overline{\beta(\sigma_i)} &= \sum_{\sigma_i}\beta(\sigma_i)\,\overline{\alpha(\sigma_i)} = 0\end{aligned}\right\}\quad(\sigma_i = \pm\tfrac{1}{2}) \qquad (A\,11)$$

liefern in (A 9) nur bestimmte Anordnungen (j) einen Beitrag zu $a_1^{(1)}$. Betrachten wir zunächst denjenigen Anteil des Integranden, welcher $A_0(1)$

als Faktor enthält. Wir behaupten, daß dieser für alle (j) verschwindet. Beweis: Wegen (A 10) muß gelten, damit (j) mit $A_0(1)$ als Faktor etwas von 0 verschiedenen liefert: $j_1 \neq 3, 4, 5, 6$; und wegen (A 11): $j_1 \neq 2, 4, 6$. Also muß sein $j_1 = 1$. Dann ist also sicher $j_6 \neq 1$. Damit verschwindet aber der Anteil, welcher $A_0(1)$ als Faktor enthält, wegen (A 10). Ebenso verschwinden die Anteile, welche $A_0(2)$, $A_0(3)$, $A_0(4)$ als Faktor enthalten.

Die Anteile mit $A_0(5)$, $A_0(6)$ als Faktor hingegen liefern je einen Beitrag. Betrachten wir $A_0(5)$. Man sieht sofort, daß das erste Glied $\chi^{1\alpha}(j_5) \cdot \chi^{-2\beta}(j_6)$ der letzten eckigen Klammer mit $A_0(5)$ stets Null gibt; denn wegen (A 10) müßte $j_6 = 5$ und wegen (A 11) $j_6 \neq 5$ sein, damit es einen von Null verschiedenen Beitrag liefert. Das zweite Glied $-\chi^{1\beta}(j_5)\chi^{-2\alpha}(j_6)$ hingegen ergibt mit $A_0(5)$ einen Beitrag dann und nur dann, wenn $j_6 = 5$, $j_5 = 6$, $j_4 = 4$, $j_3 = 3$, $j_2 = 2$, $j_1 = 1$ ist. Denn wegen (A 10) muß zunächst gelten: $j_6 \neq 1, 2, 3, 4, 6$; und wegen (A 11): $j_6 \neq 2, 4, 6$; also $j_6 = 5$. Weiter wegen (A 10) $j_5 \neq 1. 2, 3, 4$; und wegen (A 11): $j_5 \neq 1, 3, 5$; also $j_5 = 6$. Ebenso findet man, daß die übrigen $j_p = p$ sein müssen. Zu der Anordnung gehört $T_j = 1$. Also liefert der Teil des Integranden, welcher $A_0(5)$ als Faktor enthält, zu $a_1^{(1)}$ wegen (A 10), (A 11) den Beitrag

$$\tfrac{1}{2}\int A_0(5)\,\chi^{-1}(5)\,\chi^{-2}(5)\,d\,x_5.$$

Genau so findet man den Beitrag des $A_0(6)$ enthaltenden Anteils zu:

$$\tfrac{1}{2}\int A_0(6)\,\chi^{-1}(6)\,\chi^{-2}(6)\,d\,x_6.$$

Mithin wird

$$a_1^{(1)} = \int A_0(x)\,\chi^{-1}(x)\,\chi^{-2}(x)\,dx.$$

Der Anteil $a_1^{(2)}$ von a_1, welcher von dem zweiten Summanden in (A 2) herrührt, ist das konjugiert komplexe von $a_1^{(1)}$; also

$$a_1^{(2)} = \int A_0(x)\,\chi^{1}(x)\,\chi^{2}(x)\,d\,x.$$

Mithin wird $a_1 = a_1^{(1)} + a_1^{(2)}$:

$$a_1 = \int A_0(x)[\chi^1(x)\,\chi^2(x) + \chi^{-1}(x)\,\chi^{-2}(x)]\,d\,x. \qquad \text{(A 12)}$$

In ganz entsprechender Weise findet man (auf die Wiedergabe der Berechnungen verzichten wir):

$$a_{II} = \int A_0(x)[\chi^1(x)\,\chi^{-2}(x) + \chi^{-1}(x)\,\chi^{2}(x)]\,d\,x, \qquad \text{(A 13)}$$

$$a_{III} = \int A_0(x)[\chi^1(x)\,\chi^{3}(x) + \chi^{-1}(x)\,\chi^{3}(x)]\,d\,x. \qquad \text{(A 14)}$$

Zur Berechnung der gestörten Ladungsverteilung werden die drei Integrale

$$\left.\begin{aligned} P_{\mathrm{I}} &= \tfrac{1}{6}\sum_l \int [\psi\,\bar{\psi}_{\mathrm{I}} + \bar{\psi}\,\psi_{\mathrm{I}}]\,d\tau_l' = \int [\psi\,\bar{\psi}_{\mathrm{I}} + \bar{\psi}\,\psi_{\mathrm{I}}]\,d\tau', \\ P_{\mathrm{II}} &= \tfrac{1}{6}\sum_l \int [\psi\,\bar{\psi}_{\mathrm{II}} + \bar{\psi}\,\psi_{\mathrm{II}}]\,d\tau_l' = \int [\psi\,\bar{\psi}_{\mathrm{II}} + \bar{\psi}\,\psi_{\mathrm{II}}]\,d\tau', \\ P_{\mathrm{III}} &= \tfrac{1}{6}\sum_l \int [\psi\,\bar{\psi}_{\mathrm{III}} + \bar{\psi}\,\psi_{\mathrm{III}}]\,d\tau_l' = \int [\psi\,\bar{\psi}_{\mathrm{III}} + \bar{\psi}\,\psi_{\mathrm{III}}]\,d\tau' \end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{A\,15})$$

benötigt. Wir beschränken uns auf die Durchführung der Berechnung von P_{I}.

Nach (A 1), (A 2) wird, da $\psi\bar{\psi}_{\mathrm{I}} = \bar{\psi}\psi_{\mathrm{I}}$ ist:

$$\begin{aligned} \psi\bar{\psi}_{\mathrm{I}} + \bar{\psi}\psi_{\mathrm{I}} = \psi(0\alpha.0\beta,1\alpha,1\beta,-1\alpha,-1\beta)\,\{[\psi(0\alpha,0\beta,-1\alpha,-1\beta,1\alpha,-2\beta) \\ - \psi(0\alpha,\,0\beta,-1\alpha,-1\beta,\,1\beta,-2\alpha)] + [\psi(0\alpha,\,0\beta,\,1\alpha,\,1\beta,-1\alpha,\,2\beta \\ - \psi(0\alpha,\,0\beta,\,1\alpha,\,1\beta,\,-1\beta,\,2\alpha)]\} \end{aligned} \quad (\mathrm{A\,16})$$

Wir berechnen zunächst den Anteil $P_{\mathrm{I}}^{(1)}$ des ersten Summanden (eckige Klammer) der geschweiften Klammer zu P_{I}. Sind (i), (i') zwei Anordnungen der Elektronennummern, so läßt sich schreiben:

$$\begin{aligned} P_{\mathrm{I}}^{(1)} &= \frac{1}{6}\cdot\frac{1}{6!}\sum_{l=1}^{6}\sum_{(i)}\sum_{(i')}\int [\chi^{0\alpha}(i_1)\chi^{0\beta}(i_2)\chi^{1\alpha}(i_3)\chi^{1\beta}(i_4)\chi^{-1\alpha}(i_5)\chi^{-1\beta}(i_6)]\cdot \\ &\cdot[\chi^{0\alpha}(i_1'')\chi^{0\beta}(i_2'')\chi^{-1\alpha}(i_3'')\chi^{-1\beta}(i_4'')][\chi^{1\alpha}(i_5'')\chi^{-2\beta}(i_6'') - \chi^{1\beta}(i_5'')\chi^{-2\alpha}(i_6'')](-1)^{T_i+T_{i'}}d\tau_l' \\ &= \tfrac{1}{6}\sum_{l=1}^{6}\sum_{(i)}\int [\chi^{0\alpha}(1)\chi^{0\beta}(2)\chi^{1\alpha}(3)\chi^{1\beta}(4)\chi^{-1\alpha}(5)\chi^{-1\beta}(6)]\cdot \\ &\cdot[\chi^{0\alpha}(j_1)\chi^{0\beta}(j_2)\chi^{-1\alpha}(j_3)\chi^{-1\beta}(j_4)][\chi^{1\alpha}(j_5)\chi^{-2\beta}(j_6) - \chi^{1\beta}(j_5)\chi^{-2\alpha}(j_6)](-1)^{T_j}d\tau_l'. \end{aligned} \quad (\mathrm{A\,17})$$

(Die hierbei vorgenommene Umnumerierung der Elektronen ist trotz der $d\tau_l'$ erlaubt; denn es ist für jede Kombination (i), (i') über alle $d\tau_l'$ zu integrieren, und die Ausführung irgendeiner Permutation führt die Summe aller $d\tau_l'$ wieder in die Summe aller $d\tau_l'$ über). Wegen der Unitaritätsbeziehungen (A 10) und (A 11) liefern nur die Integrationen über $d\tau_5', d\tau_6'$ in (A 17) einen Beitrag zu $P_{\mathrm{I}}^{(1)}$. Bei der Integration über $d\tau_5'$ ergibt nur das zweite Glied $-\chi^{1\beta}(j_5)\chi^{-2\alpha}(j_6)$ der letzten eckigen Klammer in (A 17) einen Beitrag, und zwar dann und nur dann, wenn $j_6 = 5$, $j_5 = 6$, $j_4 = 4$, $j_3 = 3$, $j_2 = 2$, $j_1 = 1$; der Beitrag wird: $(T_j = 1)$:

$$\chi^{-1}(5)\,\chi^{-2}(5) = \chi^{-1}(x)\,\chi^{-2}(x).$$

Ebenso liefert bei der Integration über $d\tau_6'$ nur das erste Glied $\chi^{1\alpha}(j_5)\chi^{-2\beta}(j_6)$ den Beitrag:

$$\chi^{-1}(6)\,\chi^{-2}(6) = \chi^{-1}(x)\,\chi^{-2}(x).$$

Mithin wird:

$$P_{\mathrm{I}}^{(1)} = \tfrac{1}{6} \cdot 2\,\chi^{-1}(x)\,\chi^{-2}(x).$$

Ebenso ergibt sich für den Anteil $P_{\mathrm{I}}^{(2)}$, herrührend vom zweiten Summanden der geschweiften Klammer in (A 16):

$$P_{\mathrm{II}}^{(2)} = \tfrac{1}{6} \cdot 2\,\chi^{1}(x)\,\chi^{2}(x).$$

Mithin $P_{\mathrm{I}} = P_{\mathrm{I}}^{(1)} + P_{\mathrm{I}}^{(2)}$:

$$P_{\mathrm{I}} = \tfrac{1}{3}\{\chi^{1}(x)\,\chi^{2}(x) + \chi^{-1}(x)\,\chi^{-2}(x)\}. \qquad \text{(A 18)}$$

In derselben Weise findet man:

$$P_{\mathrm{II}} = \tfrac{1}{3}\{\chi^{1}(x)\,\chi^{-2}(x) + \chi^{-1}(x)\,\chi^{2}(x)\}, \qquad \text{(A 19)}$$

$$P_{\mathrm{III}} = \tfrac{1}{3}\{\chi^{1}(x)\,\chi^{3}(x) + \chi^{-1}(x)\,\chi^{3}(x)\}. \qquad \text{(A 20)}$$

Herrn Prof. W. Heisenberg bin ich für wertvolle Diskussionen über den quantentheoretischen, meinem Bruder W. Hückel für solche über den chemischen Teil dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik, abgeschlossen Kampen auf Sylt, 18. August 1931.

(Mitteilung aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.)

Über die Zündspannung von Ar–NO-Gemischen.

Von **F. M. Penning** in Eindhoven.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931.)

In einer früheren Arbeit wurde gefunden, daß die Zündspannung des Ar nicht durch kleine Mengen NO erniedrigt wurde, obgleich die Energie eines metastabilen Ar-Atoms (11,5 Volt) größer ist als die Ionisierungsspannung eines NO-Moleküls (9,5 Volt). Weitere Versuche zeigten jedoch, daß die Aufnahme des NO durch die vorher stark im Vakuum geglühten Eisenelektroden dieses Resultat vorgetäuscht hatte. Wenn die Elektroden von vornherein mit NO gesättigt wurden, trat die Erniedrigung der Zündpsannung des Argons durch Beimischung von NO auf die erwartete Weise ein.

Vor einigen Jahren wurde gezeigt[1]), daß sehr kleine Beimischungen von gewissen Gasen die Zündspannung anderer Gase stark herabsetzen. Diese Erscheinung konnte gedeutet werden durch die Annahme, daß ein metastabiles Atom mit einem Energieinhalt von V_{met} Volt ein anderes Atom oder Molekül mit einer Ionisierungsspannung V_i' ionisieren konnte, wenn

$$V_{met} > V_i. \tag{1}$$

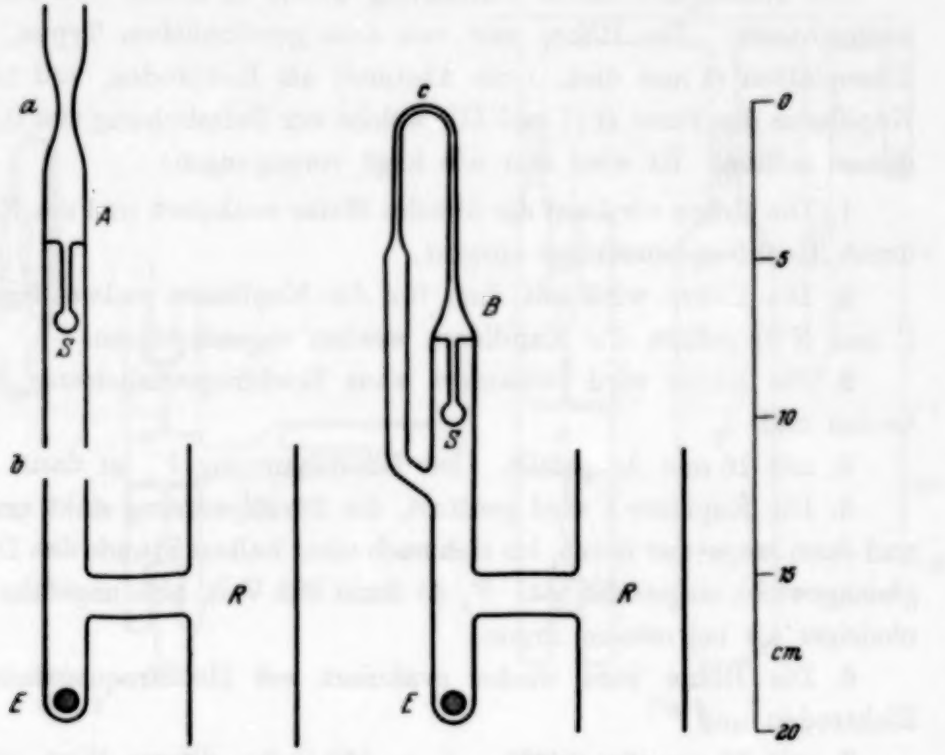
Mehrere Kontrollversuche bestätigten die Richtigkeit dieser Auffassung[2]), insbesondere zeigte sich immer die Bedingung (1) erfüllt, wenn die starke Erniedrigung der Zündspannung auftrat. Umgekehrt wurde jedoch in einem Falle die Zündspannung nicht erniedrigt, obgleich das beigemischte Gas der Bedingung (1) genügte; es handelte sich dabei um Ar ($V_{met} = 11{,}5$ Volt) mit 0,05% NO ($V_i' = 9{,}5$ Volt). Wir werden jetzt zeigen, daß dies Resultat durch die Aufnahme des NO in die Elektroden vorgetäuscht wurde und daß unter anderen Versuchsbedingungen die Erniedrigung der Zündspannung tatsächlich eintritt.

Bei den Versuchen über den Einfluß geringer Beimischungen auf die Zündspannung haben zwei verschiedene Methoden, um das Fremdgas

---

[1]) F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928.
[2]) F. M. Penning, ebenda **57**, 723, 1929; Physica **10**, 47, 1930.

in die Entladungsröhre einzulassen, Anwendung gefunden. Bei der Methode I wird der Teil A (Fig. 1), bevor er bei b an die Entladungsröhre R angeschmolzen wird, bei 400° C evakuiert, mit der erwünschten Menge der Beimischung gefüllt und bei a abgeschmolzen. Bei der Methode II bildet der Raum B von vornherein einen Teil der Entladungsröhre R und wird zugleich mit dieser bei 400° C gepumpt. Sodann wird die ganze Röhre mit dem erwünschten Druck der Beimischung gefüllt, die Kapillare wird bei c zugeschmolzen und die Entladungsröhre wieder evakuiert. Um die



Methode I. Methode II.

Fig. 1.

Beimischung in die Röhre hineinzulassen, hat man in beiden Fällen nur die dünne kugelförmige Scheidewand S mit der eisernen Kugel E zu zerbrechen. Die letztere Methode, welche wir jetzt meistens anwenden, hat mehrere Vorteile: erstens kann die ganze Röhre bei hoher Temperatur evakuiert werden, während das bei I nur bis b möglich ist, weiter bleibt beim Zuschmelzen der dünnen Kapillare die Unsicherheit in der Bestimmung des Volumens und der Temperatur des Teiles B nur gering.

Bei dem a. a. O. mitgeteilten Versuch über Ar mit NO fand die Methode I Anwendung, und dabei trat, wie gesagt, die erwartete Erniedrigung der Zündspannung nicht ein. Dagegen war das bei einem späteren Versuch

nach der Methode II wohl der Fall. In dem letzteren Versuch hatten die Elektroden sich bei der Füllung von B mit NO gesättigt; ausnahmsweise wurden die Elektroden nachher nicht durch Hochfrequenzströme ausgeglüht und wurde die Röhre nur kalt evakuiert. Offenbar blieb dabei die Sättigung noch einigermaßen bestehen, so daß das eingelassene NO jetzt nicht sofort absorbiert wurde. Bei dem älteren Versuch waren die Elektroden zuvor gar nicht mit NO in Berührung gewesen und außerdem stark im Vakuum geglüht, in diesem Zustand nahmen sie das eingelassene NO sofort auf.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde in einem weiteren Versuch nachgewiesen. Die Röhre war von dem gewöhnlichen Typus, mit zwei Eisenplatten (1 mm dick, 1 cm Abstand) als Elektroden, und hatte zwei Kapillaren der Form B (I und II), welche zur Beimischung von 0,05% NO dienen sollten. Es wird nun wie folgt vorgegangen:

1. Die Röhre wird auf die übliche Weise evakuiert und die Elektroden durch Hochfrequenzströme entgast.

2. Die Röhre wird mit dem für die Kapillaren notwendigen Druck (1 mm NO) gefüllt, die Kapillaren werden zugeschmolzen.

3. Die Röhre wird evakuiert *ohne* Hochfrequenzheizung der Elektroden und

4. mit 16 mm Ar gefüllt. Die Zündspannung V_z ist dann 520 Volt.

5. Die Kapillare I wird geöffnet, die Zündspannung sinkt erst schnell und dann langsamer herab, bis sich nach einer halben Stunde das Diffusionsgleichgewicht eingestellt hat. V_z ist dann 322 Volt, also ungefähr 200 Volt niedriger als bei reinem Argon.

6. Die Röhre wird wieder evakuiert *mit* Hochfrequenzheizung der Elektroden und

7. mit 16 mm Ar gefüllt. $V_z = 550$ Volt. Dieser Wert ist 30 Volt höher als der unter 4. gegebene; Differenzen von dieser Größe können bei Argon leicht auftreten, zumal bei ungleich behandelten Elektroden[1]).

8. Die Kapillare II wird geöffnet, der Wert von V_z bleibt ungefähr gleich, in der ersten Stunde nach dem Öffnen schwanken die Werte zwischen 548 und 541 Volt, also keine nennenswerte Erniedrigung der Zündspannung.

Die Richtigkeit der obigen Auffassung über die Absorption des NO durch stark entgaste Elektroden wird also bestätigt. Da das NO durch Diffusion an die Elektroden gelangen muß, könnte man vielleicht erwarten, daß wenigstens vorübergehend nach dem Einlassen des NO eine Erniedrigung der Zündspannung hätte beobachtet werden müssen, um

[1]) Vgl. J. Taylor, Proc. Roy. Soc. (A) London **114**, 73, 1927.

so mehr, als die Messungen fortwährend in Zeitabständen von $^1/_2$ bis 1 Minute stattfanden. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der benutzten Anordnung (*a*, Fig. 2), wobei die NO-Moleküle eine der absorbierenden Platten passieren mußten, um den Entladungsraum zu erreichen. In Zukunft würde es vielleicht besser sein, in ähnlichen Fällen die Anordnung *b* anzuwenden. Wird dann außerdem noch eine gesättigte Diode zur Erhaltung eines sehr geringen Stromes durch die Röhre (z. B. 0,01 μA) benutzt, so kann man auf einem der Röhre parallelgeschalteten elektro-

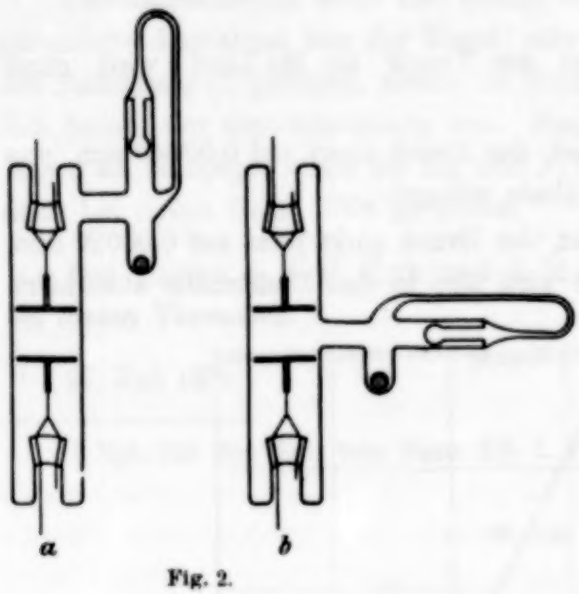


Fig. 2.

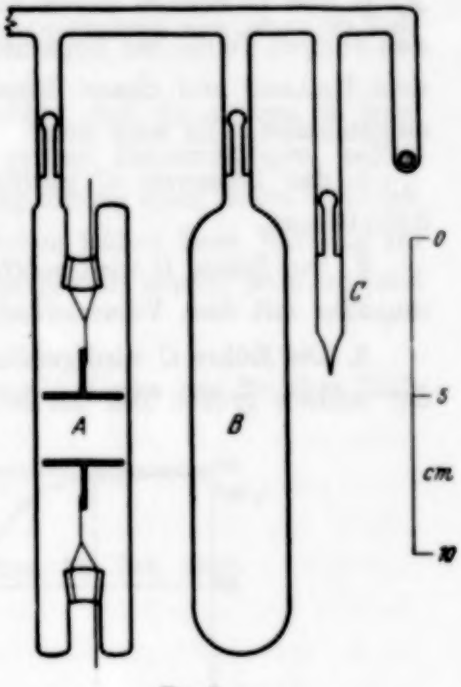


Fig. 3.

statischen Voltmeter ununterbrochen die Zündspannung kontrollieren und es wird dann auch die Wirkung eines absorbiert werdenden Gases der Beobachtung wohl nicht entgehen[1]).

Auch wenn die Elektroden nach der Sättigung mit NO nicht ausgeheizt waren, zeigte sich noch eine langsame Absorption des NO; in den drei Wochen, welche zwischen den oben erwähnten Vorgängen 5 und 6

[1]) Eine Messung nach dieser Methode hat inzwischen für Ar (pd = 14 mm cm) mit einer Beimischung von 0,1 % NO und mit zuvor entgasten Elektroden stattgefunden. Das Resultat war in Übereinstimmung mit der Erwartung. Das Öffnen des NO-Reservoirs verursachte nun eine vorübergehende Erniedrigung der Zündspannung, welche nach etwa $^1/_2$ Minute ihren größten Wert erreichte (100 Volt) und nach 3 Minuten wieder verschwunden war (Anmerkung bei der Korrektur).

vergingen, stieg die Zündspannung wieder allmählich an bis auf den Wert des reinen Argons.

Die Absorption von NO durch stark entgastes Eisen wurde auch noch direkt festgestellt mit der in Fig. 3 dargestellten Anordnung. An eine Pumpaufstellung mit Mc Leod (Gesamtvolumen etwa $1^1/_2$ Liter) sind angeschmolzen: eine dem üblichen Typus der Entladungsröhre ähnliche Röhre *A* mit hoch entgasten Eisenelektroden (Vakuum), ein Glasgefäß *B* von derselben Größe (Vakuum) und ein Reservoir *C*, gefüllt mit 0,6 mm NO. *A*, *B* und *C* können durch Zerbrechung einer dünnen Scheidewand mit den übrigen Teilen der Apparatur in Verbindung gesetzt werden. Zwischen dem Mc Leod und diesen Röhren ist ein Kühler in fester Kohlensäure eingeschaltet. Es wird nun:

1. das Reservoir *C* geöffnet, der Druck im Mc Leod wird dann 0,00100 mm.

2. Die Röhre *B* wird geöffnet, der Druck sinkt auf 0,00089 mm, was ungefähr mit dem Volumenverhältnis stimmt.

3. Die Röhre *C* wird geöffnet, der Druck sinkt jetzt auf 0,00020 mm, der weitaus größte Teil des NO wird also in den Elektroden absorbiert.

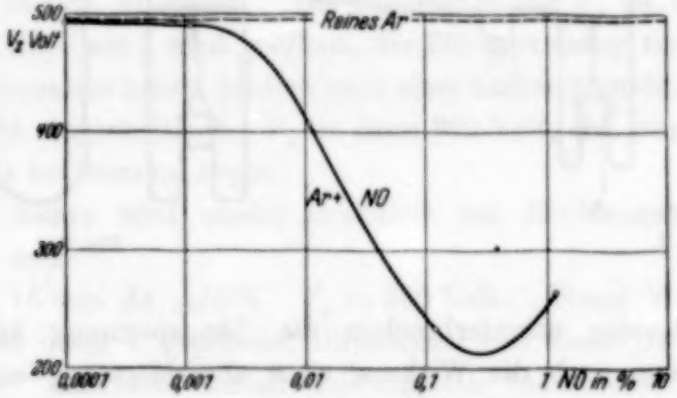


Fig. 4.

Um die Erniedrigung der Zündspannung als Funktion des Prozentsatzes NO näher zu untersuchen, wurden Versuche mit einer Röhre von der üblichen Form gemacht, wobei die Elektroden, um auch die langsame Absorption des NO soviel wie möglich zu vermeiden, aus dünnen Nickelblech hergestellt waren. Der Elektrodenabstand war etwa 1 cm, der Argondruck 14 mm. Die Röhre hatte fünf Seitenkapillaren von der Form *B* (Fig. 1), bei ihrer Füllung mit NO befanden die Kühler sich wieder in fester Kohlensäure, da bei Anwendung von flüssiger Luft der erwünschte Druck nicht

erreicht werden konnte. Zu bemerken ist noch, daß wir bei der Messung der Zündspannung den Zündstrom sehr klein wählten (einige Zehntel μA) und auch sofort wieder unterbrachen, damit das NO nicht durch die Entladung zersetzt oder auf andere Weise zum Verschwinden gebracht wurde. Die Resultate für V_z sind in Fig. 4 als Funktion der Beimischung (logarithmische Skale) aufgetragen. Eine ähnliche Kurve wurde für eine Röhre mit Eisenelektroden erhalten; beide Kurven haben denselben Charakter wie früher für die Beimischung von Hg oder J_2 bei Argon gefunden wurde (a. a. O.). Durch Bestrahlung mit dem Licht einer Argonsäule trat bei der Beimischung 0,01 % eine Erhöhung der Zündspannung von etwa 20 Volt auf[1]).

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die einzige bis jetzt gefundene Ausnahme von der Regel: sehr geringe Beimischungen, welche der Bedingung (1) genügen, setzen die Zündspannung eines Gases beträchtlich herab, nur eine scheinbare war. Nachdem früher diese Wirkung für Argon als Hauptgas schon bei Hg und J_2 festgestellt wurde, ist diese jetzt auch bei einem Gase (NO) gefunden.

Den Herren J. F. H. Kok und J. Moubis danke ich für ihre Hilfe bei diesen Versuchen.

27. Juli 1931.

[1]) Vgl. für den Fall von Neon ZS. f. Phys. **57**, 723, 1929.

Magnetische Untersuchungen an organischen Substanzen.

Von **Hans Buchner** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1931.)

Die Suszeptibilität einiger organischer Substanzen wird untersucht; diese bleibt unverändert, wenn schwache äußere Einflüsse, wie Mischung mit anderen Substanzen, Kristallwasser und ähnliches einwirken.

Seit den systematischen Untersuchungen Pascals[1]) bestehen auf dem Gebiete des Magnetismus organischer Verbindungen keine prinzipiellen Schwierigkeiten mehr. Er konnte zeigen, daß sich die Molekularsuszeptibilität einer Verbindung darstellen läßt als Summe der Suszeptibilitäten der darin enthaltenen Atome, zuzüglich gewisser Beträge, die für die spezielle Bindungsart charakteristisch sind. Die nach diesem Verfahren berechneten Suszeptibilitäten stimmen mit den beobachteten innerhalb sehr enger Fehlergrenzen ($\approx 1\%$) überein, nur eine kleine Zahl der bisher untersuchten Verbindungen, nämlich Halogenderivate des Methans, zeigen beträchtliche Abweichungen; doch sind auch diese systematisch und daher möglicherweise rechnerisch erfaßbar. Es scheint nun von Interesse, zu untersuchen, ob die Pascalschen Regeln ihre Gültigkeit behalten, wenn die Verbindungen besonderen Einwirkungen unterworfen werden, da man aus eventuellen Anomalien im magnetischen Verhalten rückwärts auf den Mechanismus der Einwirkung Schlüsse ziehen kann. Als solche Einwirkungen kommen in Frage: Mischung mit anderen Substanzen, Aufnahme von Kristallwasser, Änderung des Aggregatzustandes. Im folgenden werden Untersuchungen darüber mitgeteilt.

1. Experimentelles.

Zur Messung der Suszeptibilität werden zwei Methoden verwendet: die Quinckesche Steighöhenmethode und die Weisssche Bifilarwaage. Erstere ist zur Untersuchung von Flüssigkeiten das gegebene, sie gibt direkt die Massensuszeptibilität χ. Der Elektromagnet wurde nach der Steighöhenmethode mit Äthylalkohol geeicht ($\chi = -0{,}744 \cdot 10^{-6}$ nach Pascal), die Verschiebung des Meniskus wurde mit einem Mikroskop mit Mikrometerschraube gemessen und betrug für Alkohol 239 μ. Daraus ergab sich $H = 8200$ Gauß. Die Verdampfung der Flüssigkeiten, die sich trotz teilweisen Verschlusses des Steigrohres mit einem Wattepfropfen

[1]) P. Pascal, Ann. chim. phys. (8) **19**, 1, 1910; **25**, 287, 1912; **29**, 218, 1913.

durch langsames Sinken des Meniskus störend bemerkbar machte, wurde durch Auftropfen von Flüssigkeit kompensiert, wodurch der Meniskus zeitweilig zum Stehen kam.

Die Weisssche Bifilarwaage eignet sich für feste und flüssige Substanzen. Hält man das Gesamtgewicht der Waage konstant durch Auflage von Gewichten und reicht die Probe vom Feld $H = 0$ bis ins homogene Feld H_{max} hinein, so ist der Ausschlag proportional der Volumensuszeptibilität $\varkappa$, wenn immer Proben gleichen Volumens verwendet werden. Dies wurde erreicht durch ein dünnwandiges Reagensglas von 8,3 cm Länge und 1,4 cm Durchmesser, dessen Stopfen an der Waage befestigt wurde und in das die Substanzen eingefüllt bzw. eingeschmolzen wurden. Eichflüssigkeit war Wasser ($\varkappa = -0{,}72 \cdot 10^{-6}$), der Ausschlag betrug bei 8500 Gauß 216 μ und wurde mit demselben Mikroskop abgelesen wie die Steighöhe. Der Ausschlag für das leere Röhrchen war kleiner als 3 μ ($\approx$ Fehlergrenze!). Durch Verwendung einer variablen Dämpfung — eine Metallscheibe tauchte in ein Bad von Wasserglas, dessen Viskosität durch Wasserzusatz verändert, und das durch eine Öloberfläche gegen Austrocknung geschützt wurde — konnte der aperiodische Grenzfall leicht erreicht werden.

II. Normale Mischungen.

Äthylalkohol–Schwefelkohlenstoff. Untersucht wurde 99,8%iger Äthylalkohol und reinster Schwefelkohlenstoff von Kahlbaum, für den bestimmt wurde $\chi = -0{,}535 \cdot 10^{-6}$ (Meslin $\chi = -0{,}54$). Fig. 1a zeigt das Ergebnis. Es ist aufgetragen die gemessene Massensuszeptibilität χ in Abhängigkeit von der Mischung in Gewichtsprozenten. Die starke Streuung der Werte zwischen 90 und 100% CS_2 ist verursacht durch Störungen infolge abnormer Oberflächenspannung, der Meniskus klebt am Glasrohr. Durch Überschichten mit Benzol konnte dies beseitigt werden, wenigstens soweit es sich visuell und durch die Schwingungsdauer des Meniskus feststellen ließ. Ob wirklich eine magnetische Anomalie vorliegt, konnte nur mit einer von diesen Fehlern unabhängigen Methode bestimmt werden. Die Kreuze in Fig. 1a geben die Meßresultate mit der Weissschen Waage. Der normale Verlauf der Suszeptibilität ist damit sichergestellt.

Aus der Massensuszeptibilität ergibt sich die Volumensuszeptibilität $\varkappa$ nach der Formel $\varkappa = \chi \cdot d$ (d = Dichte). Die Dichte geht ebenfalls nicht ganz linear mit der Konzentration. Drecker[1]) findet Abweichungen in Richtung kleinerer Dichte bis 1%, Verfasser etwas mehr (1,5%), doch

[1]) J. Drecker, Ann. d. Phys. (3) **20**, 870, 1883.

dürften Dreckers Werte zuverlässiger sein, da die Verdampfung ohne große Vorsichtsmaßregeln leicht Fehler verursacht. Im übrigen sind die Abweichungen untereinander kaum von Bedeutung für den Magnetismus. Die berechnete Kurve für $\varkappa$ zeigt Fig. 1 b. Hier ist $\varkappa$ in Abhängigkeit von der Mischung in *Volumen*prozent aufgetragen, wie es für eine Volumeneigenschaft das Richtige ist. Im übrigen bietet der Verlauf der Kurve nichts Neues gegenüber der χ-Kurve. Die beiden Einsattelungen bei 30 und 80% sind wohl reell, eine Erklärung ist nicht ohne weiteres zu finden.

Ferner wurde bestimmt die Feldabhängigkeit von χ einer Mischung von 61,5 % CS_2, und zwar bei 8200, 3850, 1800 und 1300 Gauß, letzteres nur qualitativ, da die Empfindlichkeit nicht mehr ausreichte. Es ergab

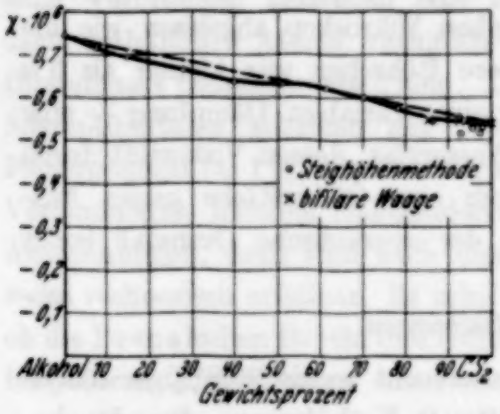


Fig. 1 a. Massensuszeptibilität von Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff.

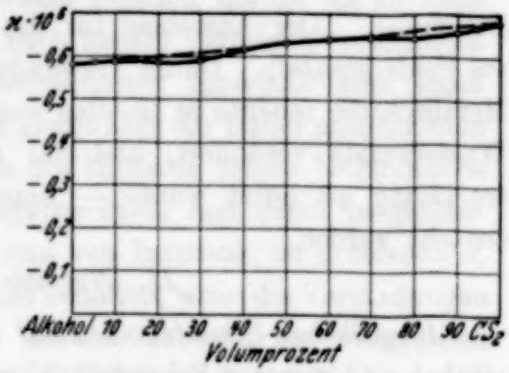


Fig. 1 b. Volumensuszeptibilität von Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff.

sich χ als vom Feld unabhängig, was bei dem im übrigen auch nahezu regulären Verhalten der Mischung zu erwarten war.

Aceton–Chloroform. Nach Messungen von Trew und Spencer[1]) soll diese Mischung ganz anomales Verhalten zeigen. Im Gebiet zwischen 40 und 60 Gew.-% soll sie paramagnetisch sein, $\chi \sim +0{,}7 \cdot 10^{-6}$. Diese Tatsache konnte von Ranganadham[2]) nicht bestätigt werden, ebensowenig finde ich eine Besonderheit (siehe Fig. 2). Zur Kontrolle wurde auch diese Messung bei drei verschiedenen Feldstärken ausgeführt (siehe oben), um auch eine anomale Feldstärkenabhängigkeit als Erklärung für diese Diskrepanz auszuschließen.

Bemerkenswert ist der ungewöhnliche χ-Wert für Aceton bei Trew und Spencer[3]) ($\chi = -1{,}2 \cdot 10^{-6}$). Verfasser findet 0,60, Ishiwara

[1]) V. C. Trew u. J. F. Spencer, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 209, 1931; Nature **128**, 152, 1931.

[2]) S. P. Ranganadham, Nature **127**, 975, 1931.

[3]) V. C. Trew u. J. F. Spencer, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 21, 1931.

gibt an 0,581, Pascal berechnet 0,60. Für Chloroform gilt ähnliches: Trew und Spencer 0,596, Verfasser 0,505, Pascal gemessen 0,49, berechnet 0,61. Trew und Spencer glauben zugunsten ihrer Werte anführen zu können die bessere Übereinstimmung mit den Pascalschen *Rechnungen*, die allerdings im Falle des Chloroforms vorhanden ist. Chloroform gehört aber zu den obengenannten Halogenderivaten mit systematischen Abweichungen[1]). Da Trew und Spencer ihrerseits für Bromoform etwa den normalen und nicht den von Pascal berechneten Wert finden, liegt meines Erachtens keine Veranlassung vor, die Abweichungen der von den anderen Autoren gemessenen Werte von den Pascalschen Rechnungen auf Meßfehler oder unreines Material zurückzuführen und Trew und Spencers Werte als besser anzusehen.

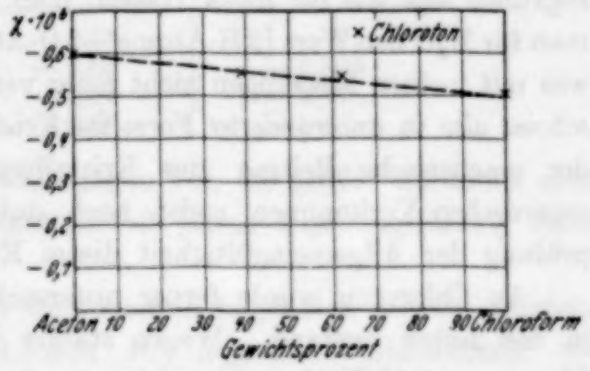


Fig. 2. Massensuszeptibilität von Aceton—Chloroform und von Chloroton.

Bezüglich des Paramagnetismus der Mischung weisen die beiden Autoren darauf hin, daß die Verbindung Aceton–Chloroform oder *Chloroton* (tertiärer Trichlorbutylalkohol, englisch Dimethyltrichloromethyl carbinol) nach ihren Messungen stark paramagnetisch sei ($\chi = +2{,}564 \cdot 10^{-6}$), was ebenfalls sehr auffallend und schwer verständlich wäre.

Auch diesen Befund konnte Verfasser nicht bestätigen; Näheres darüber im nächsten Abschnitt.

Chloroton. Eine Mischung von 33 Gew.-% Aceton und 67% Chloroform (molar 1 : 1) geht bei Anwesenheit von Alkalien in Chloroton (siehe oben) über, lediglich durch Umgruppierung des Atombestandes. Die Suszeptibilität dieser *Verbindung* wurde mit der Weissschen Waage bestimmt zu $\chi = -0{,}65 \cdot 10^{-6}$, während die *Mischung* $\chi = -0{,}53 \cdot 10^{-6}$ hat. Berechnet man sie nach Pascal, so kann man entweder die Summe der Molekularsuszeptibilitäten der beiden Verbindungen addieren, *wobei man natürlich die veränderten Bindungen berücksichtigen muß*[2]), und dann durch das Gesamtmolekulargewicht dividieren, oder man ersetzt in dem von Pascal berechneten tertiären Butylalkohol drei H-Atome durch drei

[1]) P. Pascal, l. c. **19**, S. 67.

[2]) Das an C doppelt gebundene O-Atom in Aceton ist paramagnetisch, das einfach gebundene in Chloroton ist diamagnetisch.

Cl-Atome: man erhält jedesmal den gleichen mit dem experimentell gefundenen übereinstimmenden Wert, nämlich $\chi = -0{,}65 \cdot 10^{-6}$. Zu beachten ist, daß für Chloroform in diesem Falle der theoretische Wert einzusetzen ist, der experimentell gefundene ergäbe für Chloroton $\chi = -0{,}54 \cdot 10^{-6}$.

Ferner ist von Interesse, daß Chloroton mit 1,5 H_2O kristallisieren kann, wobei sich das Wasser auch magnetisch bemerkbar macht. Mit Kristallwasser ist $\chi = -0{,}67$. Berechnet ergibt sich ein damit übereinstimmender Wert, wenn man für das Kristallwasser denselben χ-Wert zugrunde legt wie für freies Wasser, man findet dann $\chi = -0{,}66$. Setzt man für H_2O den Wert [2 H-Atome + 1 O-Atom], so erhält man $\chi = -0{,}645$, was mit meinen Messungen nicht mehr verträglich ist. *Das Kristallwasser scheint also in unveränderter Form im Kristall enthalten zu sein.* Leider ist der magnetische Beitrag des Kristallwassers in den anderen wenigen organischen Vorkommen meist noch unbedeutender, so daß die Nachprüfung der Allgemeingültigkeit dieses Ergebnisses recht ungenau wird.

An Chloroton wurde ferner untersucht der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand. Wegen starker Volumenkontraktion wurde die *Massen*suszeptibilität untersucht, die *konstant* blieb, wie auch zu erwarten ist.

Es sei noch bemerkt, daß Chloroton nach meinen Messungen die Dichte 1,5 besitzt, nicht wie Trew und Spencer angeben 0,66. Da die Probe von Kahlbaum stammt und auch ein von Frl. Karin Meyer freundlicherweise hergestelltes Präparat dasselbe Verhalten zeigte, ist ein Irrtum hinsichtlich des Materials ausgeschlossen [Schmelzpunkt 96,5° (97°?) C, mit Kristallwasser 76° C].

III. Mischungen mit Mischungslücken.

Phenol—Wasser. Das Gemisch Phenol—Wasser zeigt eine Mischungslücke, die bei 20° C sich von 8,4 Gew.-% bis 72,2% Phenol erstreckt[1]). Die magnetische Untersuchung mit der Weissschen Waage ergab für die

Tabelle 1.

Phenol %	χ beobachtet	χ berechnet
0,0	— 0,72	
8,4	— 0,70	— 0,71
72,2	— 0,665	— 0,67
100	— 0,645	

[1]) A. E. Hill u. W. M. Malisoff, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 918, 1926.

Grenzkonzentrationen Werte, die um weniger als 1% von den berechneten abweichen, also innerhalb der Fehlergrenze liegen (siehe Tabelle 1). Phenol wurde zu $\chi = -0{,}645$ bestimmt.

Methylalkohol—Schwefelkohlenstoff. Die Mischungslücke erstreckt sich bei 20° C von 39 Vol.-% bis 96,5% CS_2[1]). Tabelle 2 gibt die Ergebnisse.

Tabelle 2. Methylalkohol—Schwefelkohlenstoff.

CS_2 %	χ beoachtet	χ berechnet
0,0	— 0,53	—
39	— 0,60	— 0,605
96,5	— 0,67	— 0,67
100	— 0,68	—

Es kommen also keine Abweichungen vor, die größer wären als etwa die bei Äthylalkohol—Schwefelkohlenstoff (keine Mischungslücke!) beobachteten.

Auf Grund dieses Befundes wird man zu folgendem Schluß kommen: Die untersuchten Einwirkungen auf organische Substanzen, wie Mischung mit oder ohne Mischungslücke, Kristallisation mit oder ohne Kristallwasser verändern die Suszeptibilität der Verbindungen im wesentlichen *nicht*. Da andere Größen, z. B. die Oberflächenspannung sich dabei stark ändern, so heißt das, daß die für den Magnetismus verantwortliche Elektronenhülle wenig empfindlich ist gegen diese Einflüsse[2]).

München, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) E. C. McKelby u. D. H. Simpson, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 105, 1922.

[2]) *Anmerkung bei der Korrektur*: Diese Ansicht ist inzwischen auch von E. van Aubel (Nature **128**, 455, 1931) vertreten worden.

Feinstruktur von Ramanbanden.

I. Die Struktur der Ramanbanden des Tetrachlorkohlenstoffs und die Symmetrie des tetravalenten Kohlenstoffatoms.

Von **A. Langseth** in Kopenhagen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1931.)

Es wird eine Übersicht über die Anzahl der Eigenschwingungen von tetraedrischen Molekeln verschiedener Symmetriegrade gegeben, und der Isotopieeffekt auf die Grundfrequenzen einer Molekel vom Typus XCl_4 wird diskutiert. Die Ramanspektren von CCl_4, $SnCl_4$, CBr_4, $POCl_3$ und SO_2Cl_2 sind mit großer Dispersion aufgenommen worden. Im Ramanspektrum des Tetrachlorkohlenstoffs sind Aufspaltungen der Banden $\nu_R = 218$ und $314\,cm^{-1}$ in Dublette und von $\nu_R = 458\,cm^{-1}$ in ein Triplett nachgewiesen worden. Von diesen ist die Triplettaufspaltung als Isotopieeffekt gedeutet, indem die beobachteten Abstände mit der für die inaktive Einzelschwingung berechneten übereinstimmen. Die Dubletten lassen sich dagegen nicht als Isotopieeffekt erklären. Es wird durch Vergleich mit den Ramanspektren von anderen tetraedrischen Molekeln wahrscheinlich gemacht, daß die Ursache dieser Aufspaltungen, sowie der Aufspaltung der vierten Grundschwingung in den Banden $\nu_R = 762$ und $791\,cm^{-1}$, in einer Abweichung von der regulären Tetraedersymmetrie des Tetrachlorkohlenstoffmoleküls zu suchen ist. Die Art dieser Unsymmetrie wird diskutiert und dem Molekül die C_2^v-Symmetrie als wahrscheinlichste Möglichkeit zugeschrieben. Es folgt daraus, daß die Valenzen des tetravalenten Kohlenstoffatoms nur je zwei und zwei identisch sein können. Es wird schließlich darauf hingewiesen, daß diese Unsymmetrie die Ursache verschiedener bisher unerklärter Erscheinungen in den ultraroten Spektren des Methans und des Kohlendioxyds sein kann.

1. Clemens Schaefer[1]) hat gezeigt, daß die vier Ramanlinien, die man für Halogenverbindungen vom Typus XY_4 findet, sich als die vier bei regulär tetraedrischen Molekeln erwarteten Grundschwingungen deuten lassen, und daß es möglich ist, mittels dieser Frequenzen die ultraroten Absorptionsspektren zu analysieren. Kürzlich hat B. Trumpy[2]) die numerischen Berechnungen für eine Reihe von Molekeln vom Typus XY_4 durchgeführt. Er stützt sich dabei auf die von Dennison[3]) gegebenen Formeln für die mechanischen Eigenschwingungen eines derartigen, regulär tetraedrischen Systems. Es zeigt sich, daß eine passende Zuordnung der beobachteten Ramanfrequenzen zu den möglichen Schwingungsformen plausible Werte für die Molekülkonstanten gibt.

---

[1]) Clemens Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.

[2]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **66**, 790, 1930.

[3]) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925; vgl. auch Cl. Schaefer, l. c.

Nun sind aber die Berechnungen Dennisons unter der Annahme von Zentralkräften zwischen den Atomen durchgeführt, eine Annahme, die nur schlecht mit den Ansichten des Chemikers über die Natur der Valenzkräfte verträglich ist. Schon Bjerrum[1]) hat daher die Berechnung der Eigenschwingungen des Kohlendioxydmoleküls außerdem unter der Annahme von gerichteten Valenzkräften durchgeführt. Diese Vorstellung ist später von D. H. Andrews und Mitarbeitern[2]) und von R. Mecke[3]) aufgenommen.

Die beiden Kraftansätze geben aber abweichende Ausdrücke für die Schwingungsfrequenzen. Welche von den beiden Annahmen die richtige oder richtigste ist, läßt sich schwierig entscheiden, nur durch einen Versuch die Molekülkonstanten den gefundenen Frequenzen anzupassen. Es wäre deshalb von Interesse, in einer Weise, die möglichst unabhängig von der Vorstellung über die Natur der Kräfte ist, bestimmen zu können, zu welchen von den vier, theoretisch möglichen Schwingungsformen die experimentell gefundenen Schwingungsfrequenzen gehören. Eine Möglichkeit hierfür hat man in der Untersuchung der Isotopieeffekte bei Molekülen vom Typus XCl_4.

2. Bevor wir den Isotopieeffekt auf den Schwingungsfrequenzen des XCl_4-Moleküls betrachten, ist es notwendig, erst die Schwingungsformen der Eigenfrequenzen näher zu untersuchen.

Ein fünfatomiges Molekül hat bekanntlich $(3n-6)=9$ innere Schwingungsfreiheitsgrade. Diese Anzahl von Eigenschwingungen kann jedoch infolge einer gewissen Symmetrie des Moleküls herabgesetzt werden, dadurch, daß je zwei oder je drei zusammenfallen; das System bekommt zwei- oder dreifache Eigenschwingungen. Aus später erwähnten Gründen gebe ich eine vollständige Übersicht über den Zusammenhang zwischen Symmetriegrad und Anzahl der Eigenschwingungen. Ich stütze mich hierbei auf die Arbeit Bresters[4]).

1. *Symmetriegruppe* T^d (Schönflies). Normalform. Die vier Y-Atome sitzen in den Ecken eines regulär n Tetraeders, und das X-Atom im Schwerpunkt. Das Molekül hat vier Eigenschwingungen, und zwar eine inaktive, einfache Schwingung, eine inaktive, zweifache Schwingung und zwei aktive, dreifache Schwingungen.

---

[1]) Niels Bjerrum, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 737, 1914.

[2]) Phys. Rev. **34**, 1626, 1929; **35**, 662, 1422, 1930; **36**, 531, 544, 555, 563, 568, 1930.

[3]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930.

[4]) C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Dissertation Utrecht, 1923.

2. *Symmetriegruppe* S_4^v. Das Tetraeder wird in der Richtung einer der zweizähligen Symmetrieachsen zusammengedrückt. Grenzfall: *Symmetriegruppe* D_4^h. Das Molekül ist plan; die vier Y-Atomen bilden ein Quadrat mit dem X-Atom im Schwerpunkt. Das System hat sieben Eigenschwingungen, und zwar drei inaktive, einfache Schwingungen, zwei aktive, einfache Schwingungen und zwei aktive, zweifache Schwingungen.
3. *Symmetriegruppe* D_2. Die Normalform ist um eine der zweizähligen Achsen „gewunden". Hierdurch verschwinden die dreizähligen Symmetrieachsen, und das System hat nur drei aufeinander senkrechte, zweizählige Achsen übrig. Das Molekül hat neun Eigenschwingungen; davon sind drei inaktive.
4. *Symmetriegruppe* C_3^v. Ein Y-Atom der Normalform ist längs einer der dreizähligen Achsen verschoben oder mit einem anderen Atom vertauscht. Das Molekül hat sechs Eigenschwingungen, und zwar: drei aktive Einzelschwingungen und drei aktive Doppelschwingungen.
5. *Symmetriegruppe* C_2^v. Zwei von den Y-Atomen der Normalform werden symmetrisch in bezug auf ihre gemeinsame zweizählige Achse verschoben oder mit zwei anderen, gegenseitig gleichen Atomen umgetauscht. Das Molekül hat neun Eigenschwingungen, von welchen eine inaktiv ist.
6. Bei jedem geringeren Symmetriegrad hat das Molekül neun aktive Eigenfrequenzen.

Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung der Aufspaltung der zwei- und dreifachen Eigenschwingungen der Normalform mit der Verringerung des Symmetriegrades.

Von den vier Eigenschwingungen der Normalform besteht die optisch inaktive Schwingung darin, daß die vier Y-Atome radial gegen das ruhende, zentrale X-Atom schwingen. Folglich ist die Schwingungsfrequenz unabhängig von der Masse des X-Atoms, und wird nur von der Masse der Y-Atome und von den Kräften, die zwischen ihnen wirken, bestimmt. In gleicher Weise ist die inaktive Doppelschwingung unabhängig von der Masse des Zentralatoms, das auch nicht in diesem Falle mitschwingt. Die vier Y-Atome schwingen in der umschriebenen Kugelfläche des Systems.

Die Formeln dieser beiden Schwingungen werden folgende Form haben

$$\nu_{\text{inakt.}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f(K)}{M_Y}}, \tag{1}$$

wo M_Y die Masse des Y-Atoms und $f(K)$ eine Funktion ist, die von der Natur der Kräfte abhängt.

Die zwei aktiven dreifachen Schwingungen lassen sich dagegen nicht genau beschreiben. Gemeinsam für beide ist, daß alle fünf Atome an der Schwingung teilnehmen. Die Schwingungsfrequenz hängt folglich von der Masse des X-Atoms ab, und zwar in einem Grade, der von der Natur der Kräfte bestimmt ist. In erster Annäherung können die Schwingungen als Vibrationen des X-Atoms gegen die äußere Schale, gebildet von den vier Y-Atomen, aufgefaßt werden. Angenähert lassen sich die Frequenzen also in Formeln von folgender Form ausdrücken:

$$\nu_{\text{akt.}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\left(\frac{1}{M_X}+\frac{1}{4M_Y}\right)f'(K)}. \quad (2)$$

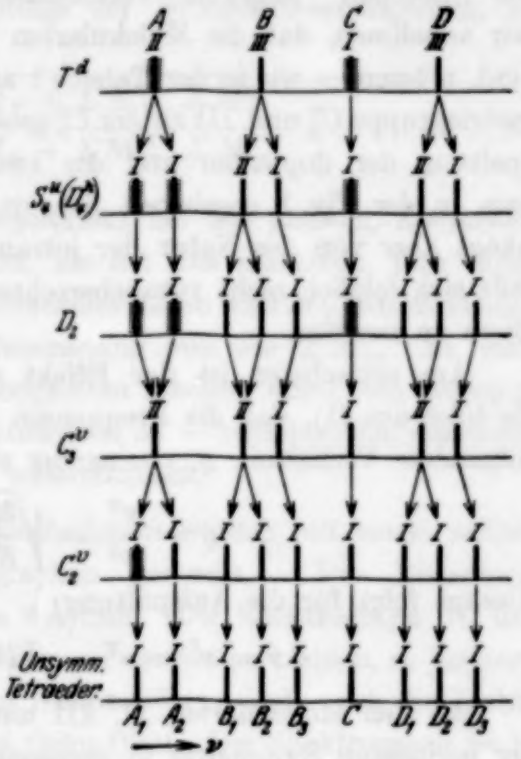


Fig. 1.

3. Wir werden jetzt den Isotopieeffekt auf die Eigenschwingungen eines regulär tetraedrischen Moleküls, XCl_4, etwas näher betrachten.

Das Chlor besteht bekanntlich aus zwei Isotopen mit den Atomgewichten 35 und 37 im Verhältnis 3 : 1. Eine Substanz XCl_4 wird folglich ein Gemisch von fünf verschiedenen Molekülarten sein. Eine einfache Wahrscheinlichkeitsrechnung zeigt, daß diese in den folgenden Mengenverhältnissen vorhanden sein müssen.

Tabelle 1.

	Symmetriegruppe	Molekülarten	Menge %
I	T^d	$XCl_4^{(35)}$	31,6
II	C_3^v	$XCl_3^{(35)}\,Cl^{(37)}$	42,2
III	C_2^v	$XCl_2^{(35)}\,Cl_2^{(37)}$	21,1
IV	C_3^v	$XCl^{(35)}\,Cl_3^{(37)}$	4,7
V	T^d	$XCl_4^{(37)}$	0,4

Man muß jedoch erwarten, daß nur die drei ersten Molekülarten sich im Ramaneffekt bemerkbar machen, wogegen die vierte und besonders die fünfte in so kleinen Mengen vorhanden sind, daß nur außerordentlich kräftige Exponierungen ihre Gegenwart zeigen können. Wir brauchen aber für gewöhnliche Ramanaufnahmen nur mit den drei ersten Molekülarten zu rechnen.

Eine Schwierigkeit für die Berechnung des Isotopieeffektes ist, daß die „isotopen" Moleküle verschiedene Symmetriegrade haben. Wenn wir annehmen, daß die Molekülarten I und V regulär tatraedrische (T^d) sind, müssen — wie in der Tabelle 1 angegeben — II und IV zu der Symmetriegruppe C_3^v und III zu der C_2^v gehören. Das bewirkt indessen eine Aufspaltung der doppelten und der zwei dreifachen Schwingungen gemäß dem in der Fig. 1 gegebenen Schema. Die Größe dieser Aufspaltungen hängt aber von der Natur der intramolekularen Bindungskräfte ab, und läßt sich folglich nicht vorausberechnen, ohne bestimmte Annahmen über diese zu machen.

Am einfachsten ist der Effekt auf die inaktive Einzelschwingung. Es folgt aus (1), daß die Frequenzen der Molekeln $XCl_4^{(37)}$ und $XCl_4^{(35)}$ in folgendem Verhältnis, ϱ, zueinander stehen:

$$\varrho = \frac{\nu^{V}}{\nu^{I}} = \sqrt{\frac{35}{37}} = 0{,}9726.$$

Daraus folgt für die Aufspaltung:

$$\Delta\nu = \nu^{I} - \nu^{V} = \nu^{I}(1-\varrho) = \nu^{I} \cdot 0{,}0274.$$

Bei den Molekülarten II, III und IV wird das Zentralatom infolge der geringeren Symmetrie in geringem Grade mitschwingen. Mit großer Näherung können wir jedoch dies vernachlässigen und den Ausdruck für die Schwingungsfrequenz in der Form

$$\nu^{II,\,III,\,IV} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f(K)}{\frac{1}{4}\Sigma M_{Cl}}} \tag{3}$$

schreiben. Die Schwingungsfrequenzen für die Molekülarten II, III und IV verteilen sich demnach symmetrisch zwischen ν^{I} und ν^{V}, und zwar mit gegenseitigen Abständen gleich:

$$\Delta\nu = \tfrac{1}{4}\nu^{I} \cdot 0{,}0274 = \nu^{I} \cdot 0{,}006\,85. \tag{4}$$

Wenn wir daher, wie oben begründet, nur mit den Molekülarten I bis III rechnen, müssen wir erwarten, daß die inaktive, einfache Schwingung sich im Ramaneffekt als ein Triplett mit den relativen Intensitäten 3 : 4 : 2 und Aufspaltungen entsprechend Formel (4) zeigt.

Die inaktive Doppelschwingung muß sich in analoger Weise verhalten. Hier kommt indessen eine Aufspaltung der Schwingung für die Molekülart III hinzu, so daß die dritte Isotopenlinie doppelt sein muß.

Für die beiden dreifachen Schwingungen läßt sich der Isotopieeffekt nicht vorausberechnen, weil man die genauen Ausdrücke für die Schwingungsfrequenzen nicht kennt. Die Größenordnung läßt sich jedoch mit Hilfe der angenäherten Formel (2) berechnen. Vernachlässigt man auch in diesem Falle die Aufspaltungen infolge der Symmetrieverringerung, so bekommt man:

$$\varrho = \frac{\nu^{\mathrm{I}}}{\nu^{\mathrm{II}}} = \sqrt{\frac{M_X + \Sigma M_Y^{\mathrm{I}}}{M_X + \Sigma M_Y^{\mathrm{II}}} \cdot \frac{\Sigma M_Y^{\mathrm{II}}}{\Sigma M_Y^{\mathrm{I}}}}. \tag{5}$$

Es folgt hieraus, daß der Isotopieeffekt bei den aktiven, dreifachen Schwingungen viel kleiner sein wird, als bei den inaktiven, falls nicht $M_X \gg \Sigma M_Y$. Bei den in Frage kommenden Fällen wird M_X jedoch kleiner oder höchstens von derselben Größenordnung sein wie ΣM_Y. Es wird deshalb voraussichtlich keine Schwierigkeiten machen, durch den Isotopieeffekt — falls dieser überhaupt nachzuweisen ist — zwischen den inaktiven und den aktiven Schwingungen zu unterscheiden.

4. *Experimentelles.* Die Ramanaufnahmen wurden mit einem selbstgebauten Vierprismen-Glasspektrographen gemacht. Die Dispersion beträgt im Gebiete Grün-Blau etwa 8 Å/mm. Der Spektrograph ist, um die 4358-Quecksilberlinie als Erregerlinie verwenden zu können, so justiert, daß die Prismen für etwa 4500 Å in Hauptstellung sind; auch die Lichtstärke ist am größten für das Gebiet Grün-Blau. Der Spektrograph ist in einen Lufthermostaten, dessen Temperatur bei 25° gehalten wird, eingebaut. Hierdurch wird es ermöglicht, sehr lange zu exponieren, ohne etwas in der Definition des Spektrums wegen Änderungen im Brechungsindex der Prismen mit der Temperatur zu verlieren. Dagegen war keine Maßnahme gegen den Einfluß des Druckes getroffen. Deshalb mißlangen mitunter Aufnahmen wegen starker Änderung im Barometerstand.

Die Ramanapparatur war übrigens im wesentlichen die bekannte von Wood angegebene und braucht nicht näher beschrieben zu werden. Um möglichst große Lichtstärke zu erreichen, wurde das Ramanrohr ziemlich groß gewählt ($3{,}5 \cdot 30\ \mathrm{cm}^2$). Es wurde mit zwei Uviollampen beleuchtet. Für die Aufnahmen wurden meistens Agfa-„Isochrom"-Platten verwendet; sie haben eine große Empfindlichkeit und sind ausgezeichnet orthochromatisch. Die Ausmessung der Ramanlinien wurde gegen Eisen-

bogenlinien teils auf Vergrößerungen und teils — mittels eines Meßmikroskops — direkt auf den Platten vorgenommen.

5. Die Ramanlinien von Flüssigkeiten haben, mit dieser Dispersion aufgenommen, immer ein charakteristisches Aussehen, und zwar fällt ihre oft sehr große Ähnlichkeit mit unaufgelösten Rotationsschwingungsbanden sofort in die Augen[1]). Die Ramanlinien — oder richtiger die Ramanbanden — sind deshalb niemals vollkommen scharf. Oft haben sie ein ziemlich scharfes Maximum, das sicher als ein unaufgelöster Q-Zweig zu deuten ist. Bei kurzer Exponierung zeigt sich nur dieser auf der Platte als eine verhältnismäßig scharfe Linie. Die im allgemeinen viel schwächeren positiven und negativen Zweige erscheinen erst bei kräftiger Exponierung und bewirken dann eine Verbreiterung der Linie. Mitunter sind die positiven Zweige schwächer als die negativen, und mitunter ist das Verhältnis umgekehrt. Im allgemeinen scheint aber die Rotationsstruktur, wie es bei Molekeln mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten zu erwarten ist, sehr kompliziert zu sein und bewirkt, daß die Bande bei dem unzureichenden Auflösungsvermögen des Spektrographen vollkommen kontinuierlich aussieht.

Diese Verhältnisse bewirken, daß sich die Banden bei zu starker Exponierung verbreitern, so daß es ziemlich schwierig ist, den Isotopieeffekt scharf und deutlich auf die Platten zu bekommen. Trotzdem die Aufspaltung für das geübte Auge auf den meisten Aufnahmen deutlich zu erkennen war, gelang es erst nach zahlreichen Versuchen, unter variierten Bedingungen Platten zu erzielen, die zur Reproduktion geeignet waren.

6. *Tetrachlorkohlenstoff*, CCl_4. Der Tetrachlorkohlenstoff ist wohl die am meisten untersuchte Substanz. Er gibt ein sehr schönes Ramanspektrum, vollkommen frei von kontinuierlichem Untergrund.

Schon Pringsheim und Rosen[2]) haben gefunden, daß das Spektrum aus vier Streulinien, von denen die eine als Dublett ausgebildet ist, besteht. Eine solche Aufspaltung von einer der vier erwarteten Frequenzen bei Stoffen vom Typus XY_4 ist bis jetzt in keinem anderen Falle gefunden worden. Wie Cl. Schaefer hervorgehoben hat[3]), muß die Ursache irgendeine Abweichung des CCl_4-Moleküls von der Symmetrie

---

[1]) Es ist mir später gelungen, Ramanbanden von verschiedenen Flüssigkeiten in Rotationsstruktur aufzulösen (Nature **128**, 225, 1931). Die Vermutung Kastlers (C. R. **192**, 1032, 1931), daß auch die Rotationen der Flüssigkeitsmolekeln gequantelt sind, ist deshalb sicher im allgemeinen zutreffend.

[2]) P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.

[3]) Clemens Schaefer, ebenda **60**, 589, 1930.

des regulären Tetraeders sein, und ist wahrscheinlich in einer entsprechenden Unsymmetrie des Kohlenstoffatoms zu suchen.

Wir werden erst eine Beschreibung des Ramanspektrums des Tetrachlorkohlenstoffs geben und dann versuchen, die gefundene Struktur zu deuten.

In der Tabelle 2 sind die Mittelwerte aus Messungen von vier verschiedenen Platten aufgetragen. Die Daten beziehen sich alle auf Stokessche Linien, erregt von der 4358 Å-Quecksilberlinie. Die Intensitäten sind geschätzt.

Fig. 2 zeigt eine graphische Darstellung des Spektrums. Die Kurven, die ein Bild von der Struktur der Ramanbanden geben sollen, sind geschätzt und keine photometrische Messungen. Die in der Tabelle aufgeführten Zahlen beziehen sich auf die mit den Pfeilen markierten Punkte der Banden.

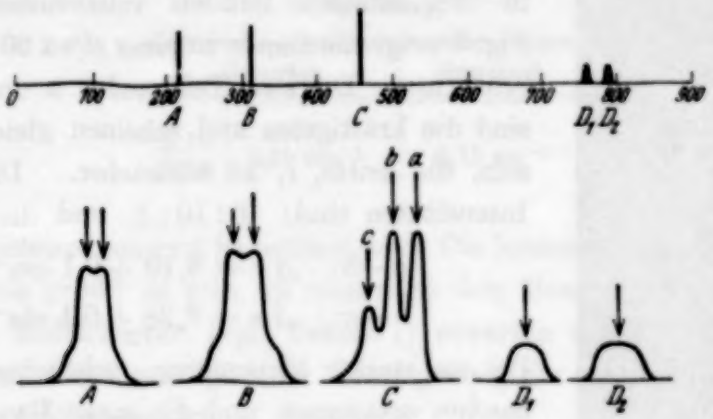


Fig. 2.

Tabelle 2. Tetrachlorkohlenstoff.

Platte Nr. 65. Expon. 20 Stunden. Spalt 0,02 mm
„ „ 77. „ 45 „ „ 0,01 „
„ „ 78 „ 61 „ „ 0,008 „
„ „ 79. „ 95 „ „ 0,01 „

Bezeichnung	Intensitäten	ν in cm⁻¹		ν_R
A	7	22 721,31	± 0,5	216,78
	7	22 719,11		218,98
B	8	22 625,52	± 0,5	312,57
	8	22 622,59		315,50
C	5	22 482,92	± 0,1	455,07
	10	22 479,64		458,35
	10	22 476,54		461,45
D_1	2	22 176,0	± 1,0	762,0
D_2	2	22 147,5	± 1,0	790,5

Die Banden A und B sind einander im Bau ähnlich. Sie zeigen beide zwei Maxima, die jedoch verhältnismäßig breit und sehr schwierig zu trennen sind; bei starker Exponierung schmelzen sie zusammen. Außerdem scheinen bei jeder Bande Andeutungen eines dritten und vierten, viel schwächeren Maximums vorhanden zu sein (siehe Fig. 2). Die Dublettabstände sind schwer genau zu messen; die folgenden Werte sind Mittelwerte:

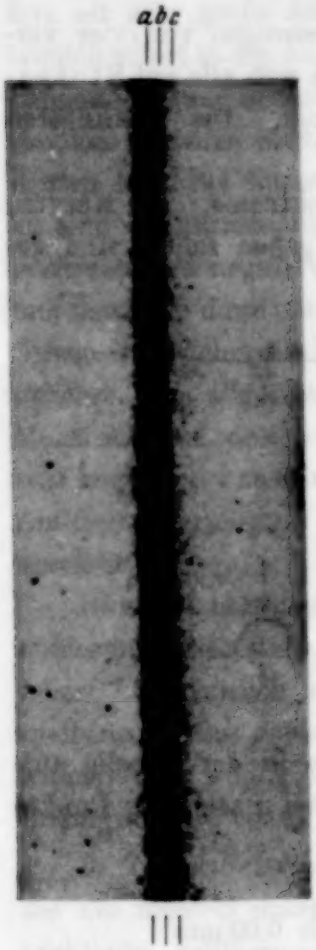


Fig. 3.

$$\text{Bande } A\text{:}\quad \Delta\nu = 2{,}20 \pm 0{,}2\ \text{cm}^{-1};$$

$$\text{Bande } B\text{:}\quad \Delta\nu = 2{,}93 \pm 0{,}2\ \text{cm}^{-1}.$$

Die Bande C ist viel schärfer; sie läßt sich in drei schmale Banden vollkommen auflösen. Fig. 3 zeigt die Bande in einer etwa 30fachen Vergrößerung. Die zwei Teilbanden a und b (Fig. 2) sind die kräftigsten und scheinen gleich stark zu sein, die dritte, c, ist schwächer. Die relativen Intensitäten sind: 10 : 10 : 5, und die Abstände:

$$a\text{—}b\text{:}\quad \Delta\nu = 3{,}10 \pm 0{,}1\ \text{cm}^{-1};$$

$$b\text{—}c\text{:}\quad \Delta\nu = 3{,}28 \pm 0{,}1\ \text{cm}^{-1}.$$

Bei zu starker Exponierung schmelzen die Teilbanden zusammen, und die ganze Bande verbreitert sich dabei am stärksten gegen kleinere ν.

Die Banden D_1 und D_2 sind breit und bei der angewandten Dispersion vollkommen kontinuierlich. D_2 scheint ein wenig breiter als D_1 zu sein.

7. Wir wenden uns jetzt der Deutung des Ramanspektrums zu. In seiner früher erwähnten Analyse des Spektrums des Tetrachlorkohlenstoffs identifiziert Cl. Schaefer die Ramanbanden D_1 und D_2 (als eine genommen) und B mit den zwei aktiven, dreifachen Schwingungen, A mit der inaktiven Doppelschwingung und C mit der inaktiven Einzelschwingung. Falls diese Einordnung richtig ist, müssen wir — wie in 3. dargelegt — den größten und einfachsten Isotopieeffekt bei der Bande C erwarten. Nun ist tatsächlich von den beobachteten Aufspaltungen gerade die bei der C-Bande sicher die einzige, die als Isotopieeffekt zu deuten ist, wodurch die Deutung der C-Bande als die inaktive, einfache Eigenschwingung bestätigt wird.

Die Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der beobachteten und der nach Formel (4) berechneten Werte.

Tabelle 3.

Molekülarten	ν_R in cm^{-1}		Intensitäten	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
$C\,Cl_4^{(35)}$	461,45	(461,45)	10	8
$C\,Cl_3^{(35)}\,Cl^{(37)}$	458,35	458,30	10	10
$C\,Cl_2^{(35)}\,Cl_2^{(37)}$	455,07	455,20	5	5
$C\,Cl^{(35)}\,Cl_3^{(37)}$	—	452,05	—	1
$C\,Cl_4^{(37)}$	—	448,90	—	0,1

Aufspaltung.

Gefunden		Berechnet
3,10 3,28	3,19 cm^{-1}	3,15 cm^{-1}

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die Intensität der ersten Bande *a* scheint etwas größer zu sein, als man nach dem Mengenverhältnis der verschiedenen Molekülarten (vgl. Tabelle 1) erwarten sollte. Es ist jedoch möglich, daß dies die Folge einer Überlagerung der schwachen Rotationszweige der Teilbanden ist.

Die bei den Banden *A* und *B* beobachteten Aufspaltungen lassen sich dagegen nicht als Isotopieeffekt erklären.

Tabelle 4.

Bande	Aufspaltung in cm^{-1}		
	beobachtet	berechnet für *inaktive* Schwingung nach Formel (4)	berechnet für *aktive* Schwingung nach Formel (5)
A	2,20 ± 0,20	1,49	0,12
B	2,93 ± 0,20	2,16	0,17

Wie die Zusammenstellung in der Tabelle 4 zeigt, stimmen in keinem Falle die beobachteten Dublettabstände mit den berechneten genügend gut überein. Außerdem fehlt in beiden Fällen die dritte erwartete Isotopenbande, indem die kleinen Maxima, die andeutungsweise vorhanden sind (vgl. Fig. 2), viel zu schwach sind, um als solche gedeutet werden zu können. Die Ursache der Aufspaltungen muß eine andere sein, und ist wahrscheinlich in einer Unsymmetrie zu suchen, und zwar in derselben Unsymmetrie,

die für die Aufspaltung der dreifachen Schwingung in den Banden D_1 und D_2 verantwortlich ist[1]).

8. Um dies näher zu prüfen, habe ich den Ramaneffekt des Stannichlorids untersucht. Dies ist schon mehrmals ausgeführt worden und gibt bekanntermaßen nur vier Ramanfrequenzen[2]). Es zeigt also keine Aufspaltung der dreifachen Schwingung, und die Banden A und B dürfen nicht, wie die entsprechenden Banden des Tetrachlorkohlenstoffs, aufgespalten sein, falls die obige Erklärung richtig sein soll.

Die Tabelle 5 enthält die Messungen des Ramanspektrums des Stannichlorids.

Tabelle 5. Stannichlorid, $SnCl_4$.

Platte Nr. 85. Expon. 25 Stunden. Spalt 0,01 mm
„ „ 88. „ 47 „ „ 0,01 „

Bezeichnung	Intensitäten	ν in cm^{-1}		ν_R
A	8	22 833,4	$\pm$ 1,0	104,7
B	7	22 808,3	$\pm$ 1,0	129,8
C	3	22 573,27	$\pm$ 0,1	364,82
	10	22 570,70		367,39
	8	22 568,20		369,89
D	4	22 535,23	$\pm$ 0,5	402,86

Die Banden A und B sind breit und erscheinen vollkommen kontinuierlich. D hat ein ziemlich scharfes Maximum, das nach beiden Seiten abschattiert ist. Es konnte bei keiner dieser Banden eine Aufspaltung nachgewiesen werden. Die Bande C, die der inaktiven Einzelschwingung angehört, zeigt demgemäß, ganz wie beim CCl_4, den Isotopieeffekt sehr schön. Tabelle 6 beweist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Aufspaltungen.

9. Das Fehlen von Dublettstruktur bei den Banden A, B und D des Stannichlorids scheint die in 7. gezogene Schlußfolgerung zu bestätigen: die Ursache der Aufspaltungen der entsprechenden Banden beim CCl_4 muß die nämliche sein, und ist wahrscheinlich in irgendeiner Unsymmetrie des Kohlenstoffatoms zu suchen.

---

[1]) Eine andere Möglichkeit, die Dubletten zu deuten, wäre, sie als Bjerrumsche Doppelbanden aufzufassen. Diese Erklärung ist jedoch unwahrscheinlich, weil das Fehlen des Q-Zweiges im Ramaneffekt nicht zu erwarten ist. Außerdem fallen die aus den Aufspaltungen berechneten Trägheitsmomente sicher um eine Größenordnung zu hoch aus.

[2]) Vgl. z. B. P. Daure, Ann. de phys. **12**, 439, 1929; B. Trumpy, ZS. f. Phys. **66**, 790, 1930.

Tabelle 6.

Molekülarten	ν_R in cm^{-1}		Intensitäten	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
$Sn\,Cl_4^{(35)}$	369,89	(369,89)	8	8
$Sn\,Cl_3^{(35)}\,Cl^{(37)}$	367,39	367,36	10	10
$Sn\,Cl_2^{(35)}\,Cl_2^{(37)}$	364,82	364,83	3	5
$Sn\,Cl^{(35)}\,Cl_3^{(37)}$	—	362,30	—	1
$Sn\,Cl_4^{(37)}$	—	359,77	—	0,1

Aufspaltung.

Gefunden		Berechnet
2,50 2,57	2,53 cm^{-1}	2,53 cm^{-1}

Es ist nun die Frage: welchen Symmetriegrad muß das Kohlenstoffatom haben, um gerade zu den beobachteten Aufspaltungen Veranlassung zu geben? Ein Blick auf die graphische Darstellung Fig. 1 lehrt uns, daß nur die Symmetriegruppen S_4^u und D_4^h Dublettaufspaltungen dieser Art zeigen. Von den beiden Möglichkeiten können wir jedoch sofort D_4^h ausschalten; sie würde nämlich bedeuten, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms in einer Ebene lägen. Die Stereochemie lehrt uns aber, daß dies nicht der Fall ist. Es bleibt also nur die Möglichkeit S_4^u übrig. Diese Symmetrie entspricht einem längs einer der zweizähligen Achsen deformierten, regulären Tetraeder.

Es fragt sich nun, wie die am CCl_4 beobachteten Aufspaltungen mit dieser Symmetrie in Einklang zu bringen sind. Da die beschriebene Deformation des Tetraeders mit einer Veränderung der Winkel zwischen den Valenzrichtungen des C-Atoms gleichbedeutend ist, folgt daraus, daß die Unsymmetrie sich in den „Deformationskräften" K_2 und K_3 (vgl. Fig. 4) geltend machen wird; die „Valenzkräfte", K_1, müssen aber, um den Symmetrieeigenschaften zu genügen, untereinander identisch sein. Dies bedeutet indessen, daß die Aufspaltungen am größten bei den Deformationsschwingungen A und B, und viel kleiner bei der Valenzschwingung D sein müssen. Nun haben wir beim Tetrachlorkohlenstoff gerade das umgekehrte Verhältnis gefunden: die größte Aufspaltung ist bei $D_1 - D_2$ (28,5 cm^{-1}), während die Dublettabstände bei A und B viel kleiner sind (bzw. 2,20 und 2,93 cm^{-1}). Dies läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß die

Unsymmetrie überwiegend in den Valenzkräften (K_1) liegt. Das Verhältnis zwischen der Größe der Aufspaltungen deutet deshalb eher auf eine Symmetrie entsprechend der C_2^v-Gruppe hin, nach welcher die Valenzen nur paarweise identisch sein können. Das CCl_4-Molekül müßte also hiernach eigentlich neun verschiedene Eigenschwingungen haben (vgl. 2.).

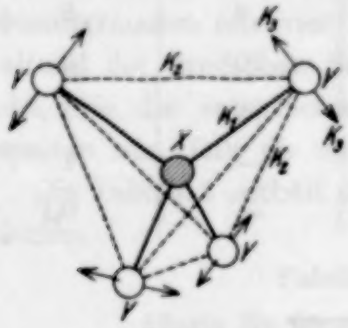


Fig. 4.

Zu dieser scheinbaren Nichtübereinstimmung ist zu bemerken: erstens handelt es sich offenbar nur um eine verhältnismäßig geringe Abweichung von der regulären Symmetrie, so daß es bei den beobachteten kleinen Aufspaltungen schwierig sein wird, zwischen den beiden Möglichkeiten zu entscheiden; zweitens ist es sehr wohl denkbar, daß die C_2^v-Symmetrie physikalisch von einer solchen Art ist, daß sie hart an die S_4^u-Symmetrie grenzt.

10. Um die Aufspaltungen der mehrfachen Schwingungen bei anderen tetraedrischen Molekeln zu untersuchen, habe ich die Ramanspektra von $POCl_3$ und SO_2Cl_2 als wahrscheinliche Beispiele für die Symmetriegruppen

Tabelle 7. Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

Platte Nr. 75. Expon. 72 Stunden. Spalt 0,01 mm
„ „ 76. „ 42 „ „ 0,01 „

Bezeichnung	Intensitäten	ν in cm^{-1}	ν_R
A	8	22 745,24 ± 0,5	192,85
B_1	6	22 670,70 ± 0,5	267,39
B_2	7	22 600,65 ± 0,5	337,44
C	10	22 451,85 ± 0,2	486,24
D_1	3	22 356,9 ± 1,0	581,2
D_2	5	21 648,2 ± 1,0	1289,9

Tabelle 8. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2.

Platte Nr. 70. Expon. 19 Stunden. Spalt 0,02 mm
„ „ 71. „ 47 „ „ 0,01 „

Bezeichnung	Intensitäten	ν in cm^{-1}	ν_R
A_1	5	22 723,65 ± 0,5	214,44
A_2	2	22 658,15 ± 0,5	279,94
B_1	1	22 573,03 ± 0,5	365,06
B_2	5	22 548,44 ± 0,5	389,65
B_3	10	22 530,07 ± 0,5	408,02
C b	2	22 382,11 ± 0,2	555,98
C a	3	22 375,02 ± 0,2	563,07
D_1	1	21 747,8 ± 1,0	1190,3
D_2	0	21 522,6 ± 1,0	1415,5

C_3^v bzw. C_2^v aufgenommen. Ich werde übrigens an dieser Stelle nicht näher auf die Beschreibung und Deutung dieser Spektra eingehen. Ich gebe nur die Messungen an.

Während beim $POCl_3$ kein Isotopieeffekt eindeutig festgestellt werden konnte, ist dieser bei der *C*-Bande des Sulfurylchlorids sehr deutlich. Fig. 5 ist eine Vergrößerung dieser Bande. Das Intensitätsverhältnis (3 : 2) stimmt gut mit dem berechneten:

$SO_2Cl_2^{(35)}$ . . . . . 56,3 %
$SO_2Cl^{(35)}Cl^{(37)}$ . . . . . 37,5 %
($SO_2Cl_2^{(37)}$ . . . . . 6,2 %)

Fig. 5.

In der Fig. 6 sind die Ramanspektren von $SnCl_4$, CCl_4, $POCl_3$ und SO_2Cl_2 wiedergegeben. Die Spektren sind stark exponiert, um die schwachen Banden sichtbar zu machen. Man sieht, wie die doppelte und die zwei dreifachen Schwingungen durch die Verringerung der Symmetrie aufgespalten werden[1]). Außerdem bemerkt man, daß es — wie erwartet — die dreifache Valenzschwingung *D* ist, die am stärksten aufgespalten wird, während die Deformationsschwingungen *A* und *B* weniger empfindlich gegenüber der Unsymmetrie sind. Es scheint folglich durchaus plausibel zu sein, die beobachteten Aufspaltungen der mehrfachen Schwingungen beim Tetrachlorkohlenstoff als die Folge einer Abweichung von der regulären Tetraedersymmetrie zu erklären, und das tetravalente Kohlenstoffatom — als wahrscheinlichste Möglichkeit — der C_2^v-Symmetrie zuzuordnen.

11. Eine etwaige Unsymmetrie des C-Atoms muß sich natürlich auch in den Spektren anderer Kohlenstoffverbindungen bemerkbar machen. Ich habe in bezug auf diese Möglichkeit das CBr_4 untersucht und dadurch ein mit dem CCl_4 analoges Verhalten konstatieren können.

Untersucht wurde eine Lösung von Tetrabromkohlenstoff in CCl_4 im Verhältnis 1 CBr_4 : 4 CCl_4. Um die Braunfärbung der Lösung wegen

[1]) Die außerordentlich kleinen Aufspaltungen der Banden *A* und *B*, sowie der Isotopieeffekt bei der Bande *C* des Tetrachlorkohlenstoffs sind in der Reproduktion nicht zu sehen. Die beim SO_2Cl_2 fehlende D_3 ist wahrscheinlich sehr schwach und konnte deshalb nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

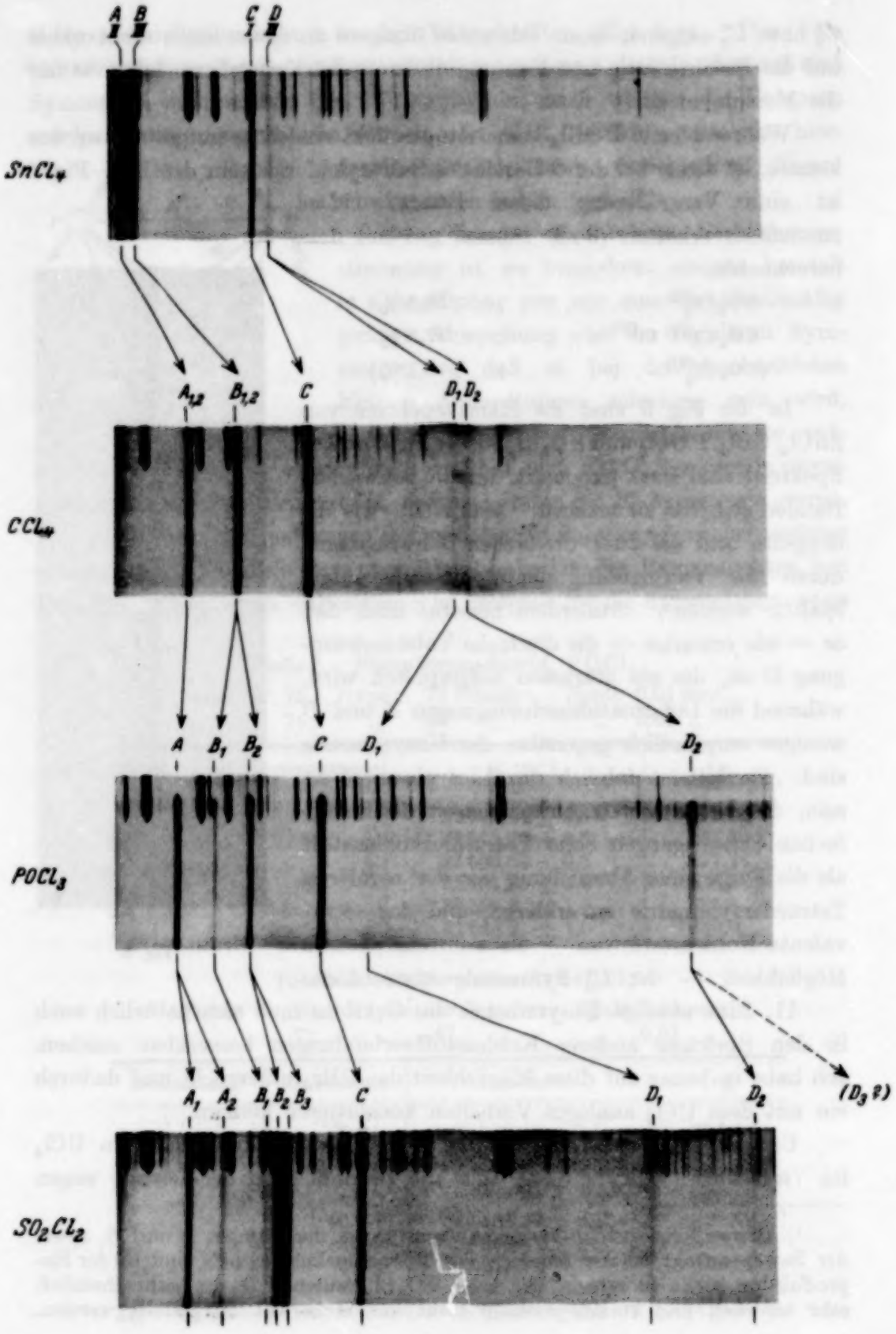

A B
I II
C D
I II
$SnCl_4$
$A_{1,2}$ $B_{1,2}$ C $D_1 D_2$
CCl_4
A B_1 B_2 C D_1 D_2
$POCl_3$
A_1 A_2 $B_1 B_2 B_3$ C D_1 D_2 $(D_3?)$
SO_2Cl_2

Fig. 6.

Brombildung durch die photochemische Zersetzung des Tetrabromkohlenstoffs zu vermeiden, wurden der Lösung etwa 5 Vol.-% Amylen zugesetzt. Nach 24stündiger Belichtung war die Flüssigkeit gelblich und schwach trübe geworden. Das CCl_4 wurde abdestilliert, die Substanz durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, wieder in CCl_4 gelöst, 5% Amylen zugesetzt und die Lösung weiterexponiert. Als die Lösung nach weiteren 24 Stunden wieder gelblich und trübe geworden war, wurde die Exponierung unterbrochen.

Die Platte zeigt ein vollkommen untergrundfreies Spektrum mit einer Reihe von Streulinien, von denen aber, wie erwartet, keine der zugesetzten, kleinen Menge Amylen zugeschrieben werden konnten[1]). Es ist auf der Platte sehr schön zu sehen, wie die CBr_4-Banden viel schärfer als die CCl_4-Banden sind, was mit dem Unterschied in den Trägheitsmomenten der beiden Molekeln im Zusammenhang steht.

Tabelle 9. Tetrabromkohlenstoff, CBr_4.
Platte Nr. 91. Expon. 48 Stunden. Spalt 0,02 mm

Bezeichnung	Intensitäten	ν in cm^{-1}	ν_R
A	5	22 813,55 $\pm$ 0,5	122,54
B_1	4	22 756,61 $\pm$ 0,5	181,48
B_2	4	22 753,44	184,65
C	5	22 669,46 $\pm$ 0,5	268,63
D_1	0	22 284,3 $\pm$ 1,0	653,8
D_2	1	22 266,4 $\pm$ 1,0	671,7

Die Banden D_1 und D_2 sind ganz wie beim CCl_4 verhältnismäßig breit und haben kein scharfes Maximum. Auch in diesem Falle ist die D_2-Bande breiter als D_1. Dies ist vielleicht eine Andeutung der vollständigen Aufspaltung der dreifachen Schwingung in drei Einzelschwingungen, wie es die C_2^v-Symmetrie verlangt. Die C-Bande ist sehr scharf und einfach; B ist dagegen ein Dublett mit einer Aufspaltung: $\Delta\nu = 3{,}17 \pm 0{,}5\ cm^{-1}$. Eine etwaige Aufspaltung der A-Bande konnte wegen Störungen durch die naheliegende Primärlinie Hg 4358 nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Dadieu und Kohlrausch[2]) haben kürzlich auch das Ramanspektrum von CBr_4 gemessen. Ihre Werte sind in guter Übereinstimmung mit den oben angegebenen; doch haben sie die Aufspaltungen nicht gefunden. Die Bande D bezeichnen sie als breit.

[1]) G. B. Bonino u. L. Brüll, Gazz. chim. ital. **59**, 660, 1929.
[2]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. f. Chem. **57**, 492, 1931.

12. Zum Schluß mögen noch ein paar Hinweise auf Erklärungsmöglichkeiten für bisher unerklärte Erscheinungen, die die Annahme eines unsymmetrischen C-Atoms ergibt, gestattet sein.

Das ultrarote Absorptionsspektrum des Methans ist trotz aller Bemühungen noch nicht befriedigend aufgelöst[1]). Eine der Schwierigkeiten liegt bekanntermaßen darin, daß Cooley[2]) bei den Banden 3,31 und 7,7 μ zwei verschiedene Feinstrukturabstände gefunden hat, die auf das Vorhandensein von mindestens zwei verschiedenen Trägkeitsmomenten deuten. Dies ist natürlich mit einer regulären Symmetrie des Methanmoleküls

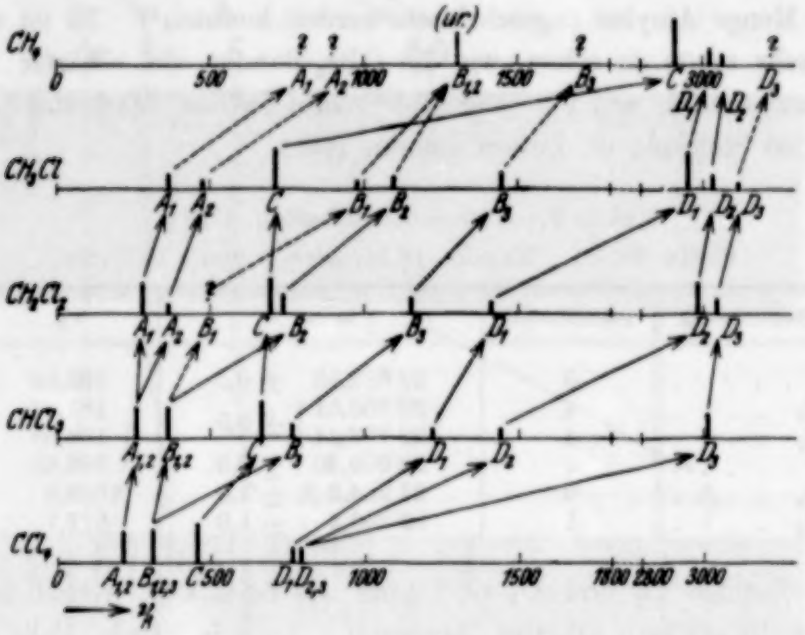


Fig. 7.

unvereinbar, wird aber sofort verständlich, wenn tatsächlich dem Kohlenstoffatom eine geringere Symmetrie zukommt. Außerdem muß das ultrarote Rotationsschwingungsspektrum des Methans einen komplizierteren Bau haben als man nach Dennison[3]) angenommen hat. Ich werde jedoch auf diese Frage hier nicht näher eingehen. Es sei nur erwähnt, daß z. B. ein Vergleich zwischen den Ramanfrequenzen der verschiedenen Chlorsubstitutionsprodukte des Methans Aufspaltungen der mehrfachen Schwingungen wahrscheinlich macht.

---

[1]) Vgl. z. B.: Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. S. 258. Berlin 1930.

[2]) J. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1929.

[3]) D. M. Dennison, l. c.

In der Fig. 7 sind die Ramanspektren von CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2[1]), CH_3Cl[2]) und CH_4[3]) übereinander aufgezeichnet. Durch Pfeile sind die Beziehungen zwischen den Eigenschwingungen der verschiedenen Molekeln angedeutet. Übrigens braucht die Figur sicher keine näheren Erklärungen.

Ein anderer Fall: Rasetti hat für gasförmiges Kohlendioxyd[3]) zwei Ramanbanden (beide als Rotationsdubletten ausgebildet) gefunden. Diese gehören sicher beide zu der optisch inaktiven Eigenschwingung der CO_2-Molekel, gemäß der Auffassung Euckens[4]). Eine entsprechende Aufspaltung ist bei mehreren der ultraroten Absorptionsbanden, die als Kombinationsbanden mit der inaktiven Frequenz zu erklären sind, beobachtet worden. Es ist unklar gewesen, warum diese Eigenschwingung, die theoretisch einfach sein müßte, doppelt erscheint. Eucken deutet diese Doppelbanden als Banden, entstanden durch verschiedene Oszillationsquantensprünge ($v_i = 0 \to 1$ und $v_i = 1 \to 2$), die wegen der unharmonischen Schwingung verschiedene Frequenzen geben. Gegen diese Auffassung lassen sich jedoch mehrere Einwände erheben. Vor allem sind die in Frage kommenden Doppelbanden von ungefähr gleicher Intensität. Das würde aber bedeuten, daß eine verhältnismäßig große Anzahl von Molekeln sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in dem ziemlich hohen ($v_i = 1$)-Zustand befände, was sehr unwahrscheinlich ist.

Wenn man aber annimmt, daß irgendeine Verschiedenheit zwischen je zwei und zwei der Kohlenstoffvalenzen besteht, so ist auch eine Möglichkeit für zwei „isomere" CO_2-Molekeln — im Sinne: O⩫C⩫O und O⩫C=O — vorhanden. Solche zwei Molekeln müssen Eigenfrequenzen haben, die etwas voneinander abweichen, und zwar wird die Abweichung voraussichtlich am größten — und deshalb am leichtesten zu beobachten — sein, eben an der inaktiven Eigenschwingung.

Ich hoffe, bald in anderem Zusammenhang auf diese Fragen zurückzukommen.

Kopenhagen, Universitetets kemiske Laboratorium, 19. August 1931.

---

[1]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. f. Chem. **56**, 468, 1931.
[2]) W. West u. M. Farnsworth, Trans. Faraday Soc. **27**, 145, 1931.
[3]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon u. F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.
[4]) A. Eucken, ZS. f. Phys. **37**, 714, 1926.

Das Gesetz der Spiegelkorrespondenz der Absorptions- und Fluoreszenzspektren. I.

Von **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1931.)

Mit Hilfe einer entsprechenden Bearbeitung der Spektralmessungen, die im Bereich der Temperaturen von + 20 bis — 70° C ausgeführt wurden, stellte der Verfasser fest, daß die Fluoreszenzspektren der Farbstofflösungen genaue Spiegelbilder der Absorptionsspektren sind. — Es wurde gezeigt, daß die gefundene Korrespondenz sich nicht auf die Farbstofflösungen beschränkt; sie wird mit genügender Genauigkeit in den Spektren des festen Benzols eingehalten und bildet offenbar eine der Grundeigenschaften der Lumineszenz.

1. Einleitung. In seiner der Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz gewidmeten Arbeit[1]) hat der Verfasser gezeigt, daß die Veränderung der Temperatur bedeutende Veränderungen der Spektren, als auch der Ausbeute (des Nutzeffektes) der Fluoreszenz hervorruft. Der Einfluß der Temperatur erschien so wesentlich, daß der Verfasser damals bereits[2]) zu dem Schluß gelangte, daß spezielle, dieser Frage gewidmete Untersuchungen erforderlich seien. Der vorliegende Artikel ist das Ergebnis der Arbeit in der angegebenen Richtung.

In den Jahren 1928 und 1929 erschienen Mitteilungen von W. E. Speas[3]) und J. R. Jenness[4]), die ebenfalls den Einfluß der Temperatur auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstofflösungen untersuchten. Die amerikanischen Forscher interessierte jedoch hauptsächlich die Verschiebung der Maxima der Spektren als Funktion der Temperatur. Über die Veränderung der Form der Fluoreszenzspektren sowie der Ausbeute der Fluoreszenz können nach der Arbeit von J. R. Jenness nur qualitative Schlüsse gezogen werden, da eine ganze Reihe wesentlicher Korrekturen von ihm nicht berücksichtigt wurde.

Die weiter unten angeführten Messungen können keine besondere Genauigkeit beanspruchen, jedoch wurden alle notwendigen Korrekturen berücksichtigt, was die Möglichkeit gab, sich des erhaltenen Materials zur Feststellung der quantitativen Beziehungen zu bedienen.

2. Methode der Arbeit. Als Untersuchungsobjekte dienten Rhodamin 6 G extra, Rhodulin organe No und Na-Tetrajodfluorescein. Die Farbstoffe

---

[1]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **43**, 230, 1927.
[2]) l. c. S. 253.
[3]) W. E. Speas, Phys. Rev. **31**, 569, 1928.
[4]) J. R. Jenness, ebenda **34**, 1275, 1929.

wurden von Fabrikationsbeimischungen gereinigt. Als Lösungsmittel diente 96%iger Äthylalkohol. Die Farbstofflösungen $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ wurden außerhalb des Bereichs der Konzentrationsauslöschung genommen, jedoch so gewählt, daß bei frontaler Beleuchtung durch ein entsprechendes Lichtfilter die Absorption des erregenden Lichtes bereits in dünner Schicht erfolgte. Die Messungen wurden mit einem König-Martensschen Spektralphotometer ausgeführt.

Das Schema der Feststellung der Ausmaße der Fluoreszenzspektren ist in Fig. 1 gegeben. Hier ist S die Quelle des erregenden Lichtes, eine Philipssche Kinolampe von 2000 Watt; W ein Gefäß mit Wasser; F das Lichtfilter; L_1 ein System von Linsen; K eine Küvette mit der Lösung (ist besonders in Fig. 2 dargestellt). Die Küvette befand sich

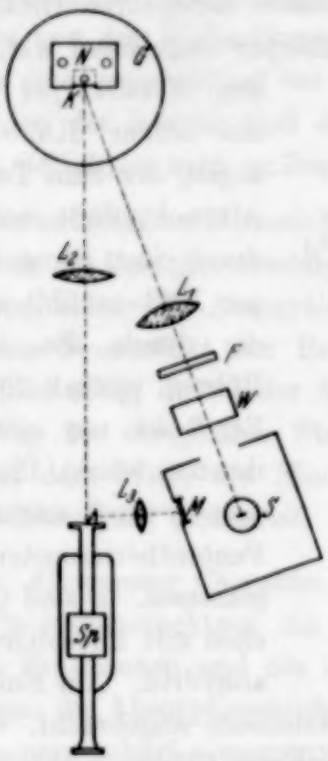


Fig. 1.

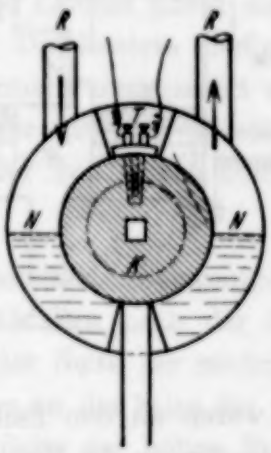


Fig. 2.

unter der Glasglocke G und wurde mit Hilfe des Kühlers N gekühlt; die Luft unter der Glasglocke wurde mittels Phosphorsäureanhydrid getrocknet; L_2 ist eine Linse, die das Fluoreszenzlicht auf den Spalt des Spektralphotometers Sp fokussiert. Als Vergleichsquelle diente das zerstreute Licht des Glases M, das durch die Linse L_3 auf den zweiten Spalt des Spektralphotometers fokussiert wurde.

Die Konstruktion der Küvette und des Kühlers ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Küvette K bestand aus einem massiven, metallischen Hohlkörper, der von der Vorderseite durch eine angeschliffene Glasscheibe verschlossen

wurde; die Temperatur wurde mittels eines Platin-Widerstandsthermometers oder eines Pentanthermometers gemessen und im Verlauf des Versuchs konstant gehalten mit einer Genauigkeit von 5 bis 10^0. Die Abkühlung erfolgte durch flüssige Luft, welche von Zeit zu Zeit durch den zur Hälfte mit Alkohol angefüllten Kühler N geleitet wurde. Die Einführung der flüssigen Luft erfolgte durch Röhren R, die aus der Glasglocke hervorragten.

Die Messung der Absorption geschah nach der gewohnten Methode. Die Konstruktion der Absorptionsküvette und des Kühlers ist aus Fig. 3 zu ersehen. Die Küvette K bestand aus einem zerlegbaren Gefäß von 0,5 mm Dicke, das in einen massiven Metallkörper eingelassen war. Auf den Metallkörper wurde ein hohler Kühler gezogen, der zum Teil mit Alkohol gefüllt war und durch einen Strom flüssiger Luft gekühlt wurde, die durch die oberen Röhren eintrat (in der Fig. 3 ist nur eine von ihnen zu sehen). Die Temperatur wurde mittels des Pentanthermometers T gemessen. B sind Gefäßchen mit Phosphorsäureanhydrid. Am Ende des Kühlers waren an den Seiten Erwärmungskammern angebracht, welche ein Niederschlagen der Feuchtigkeit an den äußeren Gläsern verhinderten.

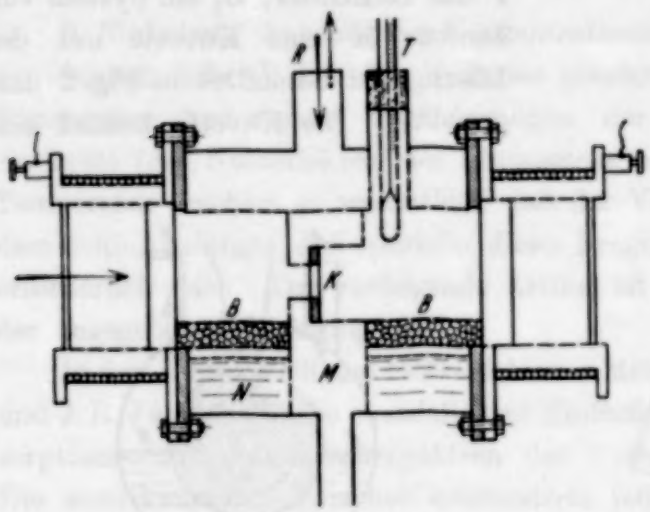


Fig. 3.

3. Bearbeitung der Beobachtungen. Das beobachtete Fluoreszenzspektrum wird in seinem kurzwelligen Teil sehr stark durch sekundäre Absorption entstellt, die beim Austritt des Fluoreszenzlichtes aus den Tiefen der Lösung stattfindet. Der Einfluß der sekundären Absorption ist so bedeutend, daß die Einführung einer entsprechenden Korrektur unbedingt notwendig erscheint.

Der Korrektionsfaktor K für monochromatische Erregung hat folgendes Aussehen:

$$K_1 = \frac{\alpha_{e\lambda} + \alpha_{f\lambda'}}{\alpha_{e\lambda}}, \qquad (1)$$

für eine Erregung durch das Lichtfilter

$$K_2 = 1 + \alpha_{f\lambda'} \frac{\int_0^\infty \frac{J_{e\lambda}\, d\lambda}{\alpha_{e\lambda}}}{\int_0^\infty J_{e\lambda}\, d\lambda} = 1 + \alpha_{f\lambda'} K'^{1}), \qquad (2)$$

wo $\alpha_{e\lambda}$ der Absorptionskoeffizient des erregenden Lichtes von der Wellenlänge λ ist; $\alpha_{f\lambda'}$ ist der Absorptionskoeffizient des Fluoreszenzlichtes von der beobachteten Wellenlänge λ'. $J_{e\lambda}$ bedeutet die Intensität des erregenden Lichtes von der Wellenlänge λ. Die Formeln (1) und (2) können leicht mittels einer Betrachtung des Ganges des erregenden Lichtes durch einzelne Schichten der Lösung und des Wiederaustritts des Fluoreszenzlichts aus diesen Schichten nach außen erhalten werden.

Die mitgeteilten Formeln für K sind äußerst bequem, sie setzen jedoch die Kenntnis der Energieverteilung des erregenden Lichtes und der Absorptionsspektren, eine volle Absorption des erregenden Lichtes durch die Lösung und eine Frontalität der Erregung voraus. Die letztere Bedingung ist gleichfalls nötig, da bei der Ableitung der Formel vorausgesetzt wird, daß der Weg des erregenden Strahles bis zu einer gewissen absorbierenden Schicht dem Wege des Fluoreszenzstrahls, der von dieser Schicht zum Beobachter geht, gleich ist.

4. Allgemeiner Charakter der erhaltenen Resultate. Bekanntlich zeigen die Fluoreszenzspektren ein sehr schnelles Abfallen nach der Seite der hohen Frequenzen und ein langsames nach der Seite der niedrigen Frequenzen; die Absorptionsspektren sind dagegen an der Seite der niedrigen Frequenzen scharf abgegrenzt und nach der Seite der hohen Frequenzen verschwommen. Nachdem sie diese Tatsache festgestellt hatten, bemerkten Nichols und Merritt[2]) in ihrer Arbeit vom Jahre 1910, daß „roughly speaking the one curve is the image of the other".

Diese Korrespondenz wurde jedoch als rein qualitativ und sehr ungenau angesehen; man betrachtete sie als mehr oder weniger zufällige Eigenschaft der Fluoreszenz einiger einzelner Stoffe, denn in den meisten Fällen offenbarte sie sich nicht. Es wurde gewöhnlich angenommen, daß sich die Fluoreszenzspektren der Farbstofflösungen durch eine einfache

[1]) K' wird durch graphische Integrierung gefunden.
[2]) E. L. Nichols u. E. Merritt, Studies in Luminescence 1912, S. 191.

Verschiebung der Absorptionsspektren bilden, die von einiger Deformation begleitet ist.

Ein wesentliches Resultat der vorliegenden Arbeit ist der Schluß, daß *bei entsprechender Bearbeitung der Spektralkurven die Fluoreszenzspektren das genaue Spiegelbild der Absorptionsspektren sind.*

Die angegebene Korrespondenz wird so gut eingehalten, daß sie nicht zufällig sein kann, sondern eine der Grundeigenschaften der Lumineszenz bilden muß, und die Abweichungen von dem Gesetz der Spiegelkorrespondenz müssen auf Rechnung verschiedener störender Einflüsse gesetzt werden, ohne das Gesetz selbst zu erschüttern.

Zur Feststellung der Spiegelkorrespondenz der Spektralkurven müssen sie einer entsprechenden Bearbeitung unterworfen werden. Der Absorptionskoeffizient α wurde nach der Formel

$$\alpha = \frac{1}{Cd} \ln \frac{J_0}{J} \tag{3}$$

erhalten. Die Konzentration C wurde in g/cm³ genommen; d in Zentimeter.

Die Spektralkurven wurden als Funktion der *Frequenzen* gezeichnet (in der zitierten Arbeit von Nichols und Merritt wurden als Abszissen die Wellenlängen genommen, was schon an und für sich den Charakter der Spektralkurven wesentlich entstellt). Bei der Berechnung der Spektren müssen alle Korrekturen in Betracht gezogen werden, besonders die häufig außer acht gelassenen Korrekturen auf die sekundäre Absorption. Auf den beigefügten Abbildungen geben die Fluoreszenzspektren nicht die Verteilung der Energie, sondern die Verteilung der Zahl der ausgestrahlten Quanten wieder. Die Ordinaten der Maxima der Fluoreszenzspektren bei Zimmertemperatur wurden als Ausgangsordinaten betrachtet und den Ordinaten der Maxima der Absorptionsspektren gleichgesetzt. Bei einer solchen Methode der Darstellung trat die Spiegelkorrespondenz der beiden Kurven außerordentlich klar zutage und *erhielt sich ohne Veränderung des Maßstabes für das ganze untersuchte Temperaturintervall.* Die in einzelnen Fällen vorkommenden Abweichungen liegen im Bereich der Versuchsfehler. Die letzten sind ziemlich bedeutend: die geringe Genauigkeit der Messungen der Fluoreszenzspektren der Lösungen ist bekannt; sie ist durch die Schwäche des Leuchtens und die zahlreichen Korrekturen bedingt.

5. Experimente mit Rhodamin 6 G extra. In Fig. 4, wie auch in den weiteren Abbildungen entsprechen die linken Kurven den Fluoreszenz-

spektren, die rechten den Absorptionsspektren; die punktierte Kurve, wie auch die Ergebnisse der letzten Spalte der Tabelle 1, wurde mittels Extrapolation auf -67^0 aus den Kurven $+20^0$ und -48^0 erhalten.

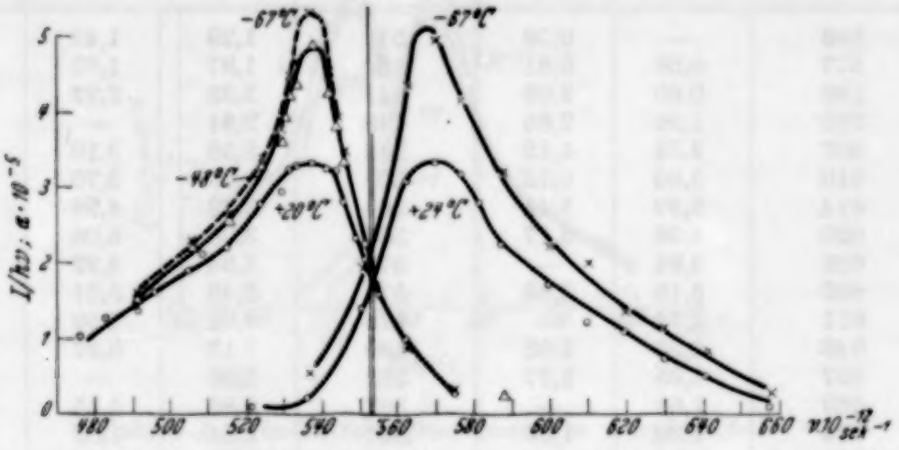


Fig. 4.

Tabelle 1. Rhodamin 6G extra im Äthylalkohol.

Absorptionsspektrum: $\alpha \cdot 10^{-5}$. $C = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³			Fluoreszenzspektrum: $J/h\nu$. $C = 2{,}15 \cdot 10^{-4}$ g/cm³			
$\nu \cdot 10^{-12}$ sec^{-1}	$+24^0$	-67^0	$\nu \cdot 10^{-12}$ sec^{-1}	$+20^0$	-48^0	-67^0
522	0,09	—	477	1,01	—	—
537	0,22	0,56	484	1,26	—	—
551	1,40	1,95	492	1,35	1,56	1,61
563	3,10	4,37	497	1,62	—	—
570	3,35	4,97	506	1,91	2,22	2,31
577	3,21	4,20	509	2,13	—	—
582	2,82	—	516	2,20	2,55	2,65
588	2,27	3,26	524	2,79	3,28	3,41
600	1,75	2,24	530	2,95	3,62	3,81
610	1,22	2,06	531	—	3,95	—
620	1,12	1,38	532	3,25	4,24	4,52
630	0,77	1,16	534	3,30	4,38	4,68
641	0,52	0,85	538	3,35	4,93	5,37
658	0,11	0,30	542	3,27	4,27	4,55
			544	3,22	3,81	3,98
			546	2,83	3,35	3,50
			550	2,35	—	—
			552	2,09	2,28	2,33
			556	1,00	—	—
			563	1,00	0,93	0,91
			576	0,30	0,30	0,30
			588	—	0,24	Extrapolation

6. Versuche mit Rhodulinorange N O. Die Resultate dieser Messungen sind gröber; die Punkte sind etwas unordentlich gelagert, die Symmetrie der Kurven tritt jedoch deutlich genug zutage.

Tabelle 2. Rhodulinorange Na *in Äthylalkohol.*

Absorptionsspektrum: $a \cdot 10^{-5}$. $C = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ g/cm³			Fluoreszenzspektrum: $J/h\nu$. $C = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$ g/cm³			
$\nu \cdot 10^{-12}$ sec^{-1}	+ 20°	− 70°	$\nu \cdot 10^{-12}$ sec^{-1}	+ 20°	− 50°	− 70°
563	—	0,58	512	1,29	1,49	1,55
577	0,66	0,81	530	1,87	1,92	2,06
588	0,80	2,09	541	2,33	2,22	2,19
599	1,96	2,86	548	2,61	—	—
607	2,55	4,12	552	2,58	3,10	3,25
610	3,80	6,12	558	2,66	3,70	4,00
614	3,99	5,44	564	3,13	4,98	5,51
620	4,08	5,17	567	3,30	5,06	5,56
625	3,94	—	570	3,34	4,92	5,37
632	3,16	3,63	572	3,43	5,21	5,72
611	2,72	—	575	4,02	5,59	6,04
648	2,23	2,62	580	3,13	5,27	5,88
657	1,95	2,27	583	3,06	—	—
663	1,62	—	587	2,88	4,55	5,03
674	1,20	1,66	597	1,54	1,62	1,64
681	0,80	1,19	607	0,70	0,52	0,47
687	0,63	—				Extrapolation

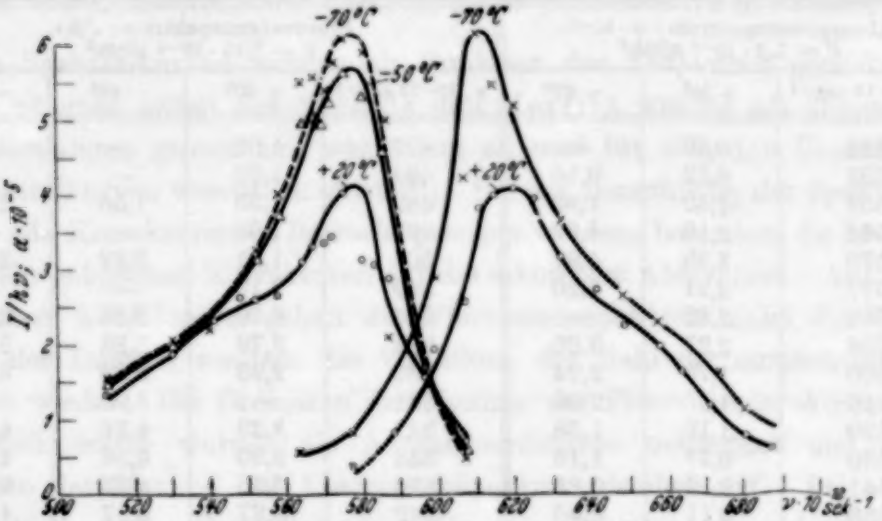


Fig. 5.

7. Versuche mit Na-*Tetrajodfluorescein.* Na-Tetrajodfluorescein wurde als Beispiel eines schwach fluoreszierenden Stoffes gewählt. Die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren dieses Farbstoffs greifen außerordentlich stark ineinander, so daß die Korrektur auf die sekundäre Absorption außergewöhnlich groß ist: der Korrektionsfaktor gewinnt in dem Bereich der hohen Frequenzen den Wert von 2 bis 3; die entsprechenden Punkte der Fluoreszenzspektren sind deshalb sehr unzuverlässig. In den übrigen

Gebieten des Spektrums wird das Gesetz der Spiegelkorrespondenz auch für diesen Farbstoff befriedigend eingehalten.

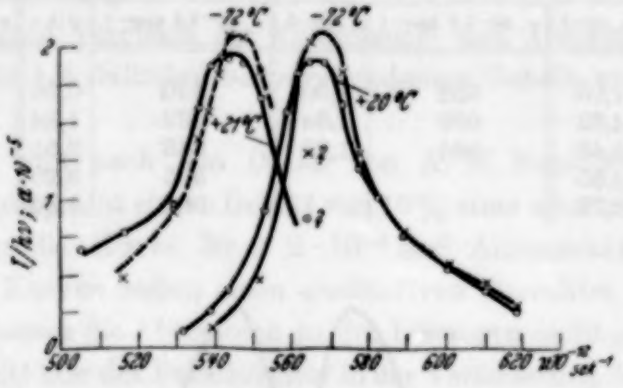


Fig. 6.

Tabelle 3. Na-*Tetrajodfluorescein in Äthylalkohol.*

Absorptionsspektrum: $\alpha \cdot 10^{-5}$. $C = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ g/cm³			Fluoreszenzspektrum: $J/h\nu$. $C = 2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³			
$\nu \cdot 10^{-12}$ sec⁻¹	+ 20°	− 72°	$\nu \cdot 10^{-12}$ sec⁻¹	+ 21°	− 48°	− 72°
531	0,13	—	505	0,66	—	—
538	0,28	0,14	516	0,77	0,55	0,48
543	0,40	—	529	0,96	0,92	0,91
551	—	0,46	535	1,59	1,44	1,39
553	0,93	—	538	1,87	1,65	1,57
558	1,60	—	541	1,94	1,84	1,81
561	1,83	—	543	1,93	2,04	2,08
564	1,92	2,05	547	1,91	2,03	2,07
568	1,90	—	552	1,67	1,80	1,84
573	1,64	1,85	564	0,87	1,18	1,29
577	1,20	1,32				Extrapolation
582	1,02	—				
589	0,76	0,76				
600	0,54	0,56				
610	0,40	0,46				
618	0,28	0,30				

8. Die Spektren der Salze des Fluoresceins. Die Zahl der miteinander vergleichbaren Fluoreszenz- und Absorptionsspektren ist äußerst gering, da diese Spektren gewöhnlich unabhängig voneinander und unter ungleichen Bedingungen aufgenommen werden.

Tabelle 4 und Fig. 7 geben die Wechselbeziehungen der Fluoreszenz und Absorptionsspektren des Natronsalzes des in Wasser mit einem Überschuß von Alkali gelösten Fluoresceins nach den früheren Daten des Verfassers wieder[1]).

[1]) W. L. Lewschin, l. c.

Tabelle 4. Na-*Fluorescein in Wasser.*

Absorptionsspektrum $C = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ g/cm³; $t = 17°$ C				Fluoreszenzspektrum $C = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ g/cm³; $t = 22°$ C			
$\nu \cdot 10^{-12}$ sec^{-1}	$\alpha \cdot 10^{-5}$	$\nu \cdot 10^{-12}$ sec^{-1}	$\alpha \cdot 10^{-5}$	$\nu \cdot 10^{-12}$ sec^{-1}	$J/h\nu$	$\nu \cdot 10^{-12}$ sec^{-1}	$J/h\nu$
586	1,96	652	2,00	520	0,96	577	5,43
597	4,32	669	1,34	532	1,84	586	4,04
606	5,43	684	1,26	543	2,51	597	1,58
618	4,65			555	3,28	606	0,47
634	2,72			566	4,80		

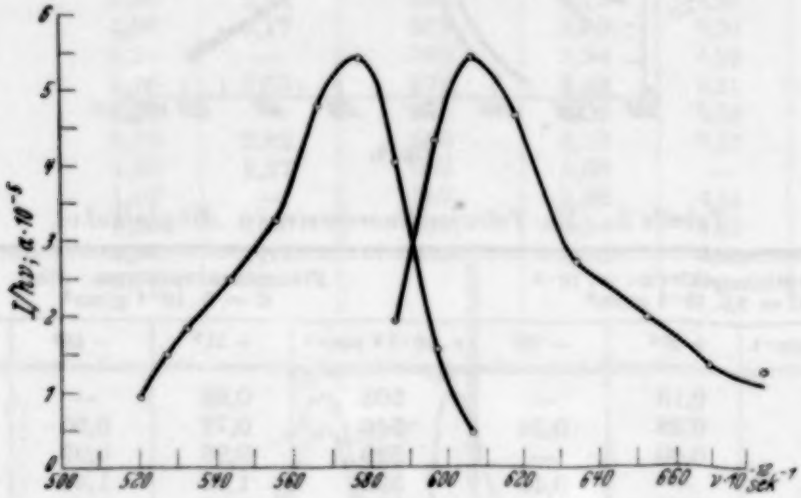


Fig. 7.

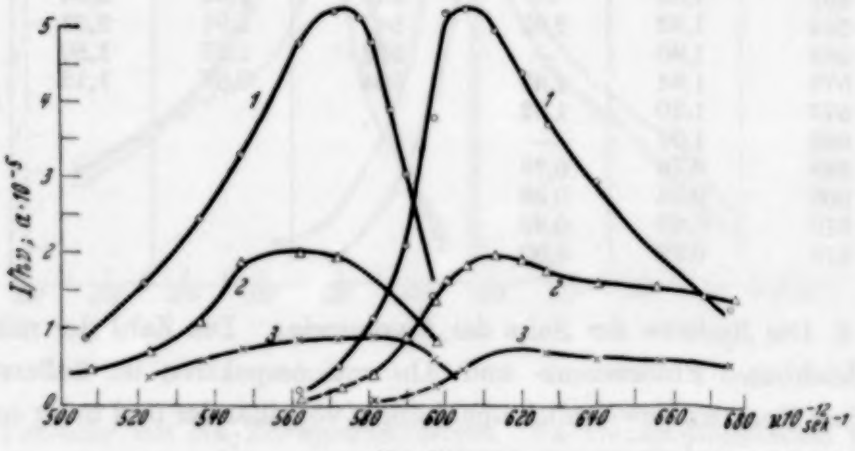


Fig. 8.

Die Einhaltung des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz ist sehr gut. Beim Vergleich der Spektren desselben Stoffes bei 80° C erhält man gute Resultate, wenn man den Maßstab der Ordinaten des Fluoreszenzspektrums um etwa 25% vergrößert, wodurch der Einfluß der bei 80° bemerkten

Temperaturauslöschung vernichtet wird. Der letztere Umstand gibt, wie im nächsten Artikel nachgewiesen wird, einen gewissen Hinweis auf die Natur dieser Auslöschung.

Fig. 8 gibt einen Vergleich der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von Fluorescein in Äthylalkohol bei verschiedenem Gehalt an zugefügtem Ammoniak.

Die Kurven sind nach den Daten von A. W. Banow[1]) berechnet. Die Kurve Nr. 1 entspricht einem Gehalt von 10% einer wässerigen 25%igen Ammoniaklösung; die Kurve Nr. 2 $2 \cdot 10^{-4}$ cm³ Ammoniaklösung, Nr. 3 $2 \cdot 10^{-5}$ cm³. Die Kurven haben einen qualitativen Charakter, da nach den Angaben des Verfassers die Absorption in den Lösungen nicht ganz identisch war. Trotzdem tritt hier der Parallelismus in der Veränderung des Charakters der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren sehr deutlich hervor.

Eine gleiche qualitative Korrespondenz in der Veränderung der beiden Spektren läßt sich auch bei der Betrachtung der oben zitierten Arbeit von W. R. Speas und J. R. Jenness feststellen. Überall ist das Anwachsen des Absorptionsspektrums von einem Anwachsen des Fluoreszenzspektrums begleitet, und umgekehrt. Quantitative Vergleiche lassen sich aus den oben angeführten Gründen leider nicht ziehen.

9. Revision des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz. Die Fig. 4 bis 8 gestatten uns, die oben festgestellte Korrespondenz der Absorptions- und Fluoreszenzspektren genauer zu kontrollieren. Wir wollen die der Symmetrielinie entsprechende Frequenz mit ν_0, die Frequenzen der symmetrischen Punkte der Absorptions- und Fluoreszenzspektren mit ν_a und ν_f bezeichnen. Die Symmetrie der Spektralkurven hinsichtlich der Frequenz ν_0 führt offenbar zu der Beziehung

$$J/h\nu = f(\nu); \quad \alpha = f(2\nu_0 - \nu), \tag{4}$$

für symmetrische Punkte ist $J/h\nu = \alpha$, deswegen haben wir

$$\nu_a + \nu_f = 2\nu_0{}^2); \tag{5}$$

daraus folgt

$$\Delta\nu = 2\nu_a - 2\nu_0, \tag{6}$$

wo

$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_f$$

ist.

[1]) A. W. Banow, Arbeiten des Wissenschaftlichen Forschungs-Instituts der Woronescher Staats-Universität **3**, 129, 1929.

[2]) Prof. A. J. Batschinski machte mich liebenswürdigerweise auf den begrenzten Charakter der Größe $2\nu_0$ aufmerksam: bei der Stabilität der Symmetrielinien kann das Absorptionsspektrum sich nicht über die Frequenz $2\nu_0$ erstrecken, da das Fluoreszenzspektrum nicht in den Bereich der negativen ν übergehen kann.

Die Beziehung (6) zwischen ν_a und $\Delta\nu$ wird nach den Kurven der Fig. 4, 5, 6 und 7 kontrolliert. Tabelle 5 und Fig. 9 geben das Resultat dieser Kontrolle. Fig. 9 zeigt, daß im ganzen Bereich der zuverlässigen Messungen die Punkte in der Tat ausgezeichnet auf den Geraden zu liegen kommen, wobei für den Winkelkoeffizienten $\varkappa$, wie aus der letzten Zeile der Tabelle 5 zu sehen ist, die dem theoretischen Wert 2 sehr nahen Werte erhalten werden.

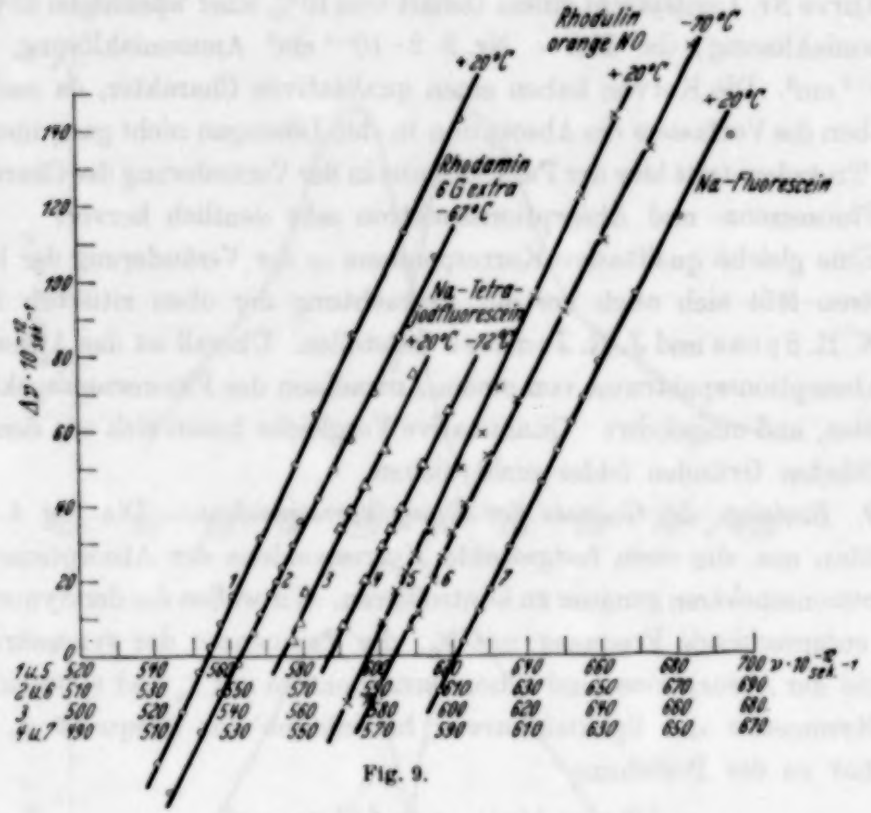


Fig. 9.

10. Ausdehnung des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz auf die anderen Fälle der Lumineszenz. Die im vorigen Paragraphen durchgeführte Kontrolle überzeugt uns, daß für die Farbstofflösungen das Gesetz der Spiegelkorrespondenz richtig ist. Es ist sehr wichtig, die Anwendbarkeit dieses Gesetzes auf andere Fälle der Lumineszenz zu verfolgen. Als erstes Beispiel wurde die Lumineszenz des festen Benzols genommen, die von P. Pringsheim, A. L. Reimann[1]) und A. Kronenberger[2]) sorgfältig untersucht

[1]) Peter Pringsheim u. A. L. Reimann, ZS. f. Phys. **29**, 115, 1924.

[2]) A. Kronenberger u. P. Pringsheim, ebenda **40**, 75, 1926; A. Kronenberger, ebenda **63**, 494, 1930.

Tabelle 5.

Rhodamin 6 G extra						Rhodulinorange NO						Na-Tetrajodfluorescein						Na-Fluorescein		
$t = +20^0$			$t = -67^0$			$t = +20^0$			$t = -70^0$			$t = +20^0$			$t = -72^0$			$t = +20^0$		
ν_a	ν_f	$\Delta\nu$	ν_a	ν_f	$\Delta\nu$	ν_a	ν_f	$\Delta\nu$	ν_a	ν_f	$\Delta\nu$	ν_a	ν_f	$\Delta\nu$	ν_a	ν_f	$\Delta\nu$	ν_a	ν_f	$\Delta\nu$
623,5	480,0	143,5	606,5	500,0	106,5	664,5	519,5	145,0	675,0	512,5	162,5	590,0	514,5	75,5	590,0	524,0	66,0	665,0	626,0	139,0
608,0	494,5	113,5	596,5	511,5	85,0	655,5	532,5	123,0	664,0	528,0	136,0	582,5	527,5	55,0	582,5	531,0	51,5	652,0	534,5	117,5
594,5	508,5	86,0	590,0	519,5	70,5	643,0	547,0	96,0	651,5	540,5	111,0	577,0	531,5	45,5	576,0	536,5	39,5	639,5	543,0	96,5
584,5	520,0	64,5	583,5	525,5	58,0	633,5	562,5	71,0	641,0	549,0	92,0	573,5	534,5	39,0	573,5	539,5	34,0	630,0	551,0	79,0
578,5	527,3	51,2	579,0	529,0	50,0	628,0	568,5	59,5	628,0	559,0	69,0	570,6	536,5	34,1	571,5	542,0	29,5	626,0	556,5	69,0
569,5	538,0	31,5	547,5	532,0	42,5	622,5	573,5	51,0	620,0	566,0	54,0	561,0	544,0	17,0	567,0	546,5	20,5	622,5	560,5	62,0
561,5	545,0	16,5	570,0	533,5	36,5	614,0	580,5	33,5	614,0	573,5	40,5	559,5	550,5	9,0	561,0	553,0	8,0	618,5	563,5	55,0
558,0	548,5	9,5	567,5	537,5	30,0	610,0	583,0	27,0	610,5	577,5	33,0	557,6	553,2	4,4				614,0	567,5	46,5
555,0	552,5	2,5	564,5	540,5	24,0	607,5	584,5	23,0	607,5	581,0	26,5							606,0	576,5	29,5
551,6	556,5	- 4,9	563,0	542,5	20,5	605,0	587,5	17,5	605,0	585,0	20,0							600,5	582,5	18,5
547,5	562,3	- 14,8	561,5	544,5	17,0	601,5	592,0	9,2	601,0	590,0	11,0							597,5	584,5	13,0
570,4	541,5	- 29,0	559,5	548,0	11,5	591,5	603,5	- 12,0	599,0	591,5	7,5							593,2	588,5	- 4,7
			557,5	551,0	6,5				586,5	597,5	- 11,0							586,0	594,5	- 8,5
			551,5	553,5	- 2,0				580,0	601,0	- 21,0									
			547,5	557,0	- 9,5															
			542,5	563,0	- 20,5															
			534,0	570,0	- 36,0															
$\varkappa = 2{,}08$			$\varkappa = 1{,}96$			$\varkappa = 2{,}11$			$\varkappa = 1{,}98$			$\varkappa = 2{,}00$			$\varkappa = 2{,}00$			$\varkappa = 1{,}96$		

ist. Diese Spektren bestehen aus einer Folge von Banden, die sich bei Temperaturerniedrigung in schmale Teilstreifen zerlegen.

Gewöhnlich nimmt man an, daß die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren des Benzols eine und dieselbe Serie bilden, in der nur durch die eine oder andere Ursache in dem Absorptionsspektrum die langwelligen, in dem Fluoreszenzspektrum dagegen die kurzwelligen Glieder ausfallen. Die Abwesenheit der Fluoreszenzbanden, die mit der Folge der Absorptionsbanden koinzidieren, erklärt man hauptsächlich durch die sekundäre Absorption dieser Streifen im Benzol. Für das feste Benzol ist aber diese Erklärung wenig brauchbar, da nach den Angaben von A. Kronenberger sich die beiden Spektren gegenseitig nicht berühren. Vom Standpunkt des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz spielt die Symmetrielinie eine besondere Rolle, weil von ihr zwei Zweige ausgehen müssen, die im allgemeinen Falle sich überkreuzen, nicht aber zusammenfallen können.

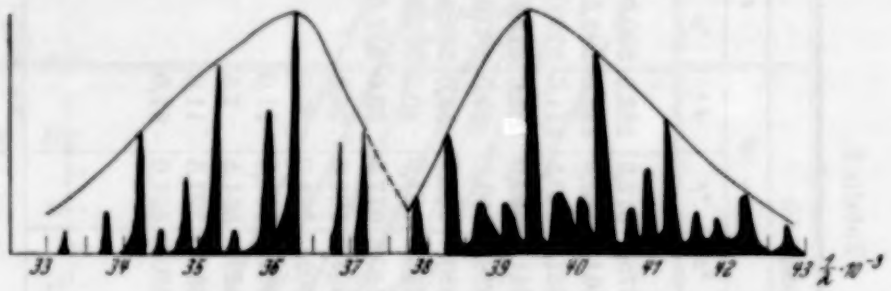


Fig. 10.

Um diese Überlegungen zu prüfen, stellte der Verfasser die Angaben von A. Kronenberger für die Intensitäten der Fluoreszenzteilbanden (bei -180^0) und Absorptionsteilbanden (bei -259^0) schematisch in Fig. 10 dar. Hier sind die Höhen der gleich breiten Banden den Summen der Intensitäten der diese Banden bildenden Teilbanden proportional; die Form der Banden zeigt die allgemeine Tendenz der Energieverteilung auf die einzelne Teilbande.

Fig. 10 läßt erkennen, daß das Gesetz der Spiegelkorrespondenz qualitativ auch für diesen Fall erfüllt ist. Die quantitative Prüfung ist hier infolge des qualitativen Charakters der Angaben über die Intensitäten nicht möglich. Auch die tiefgehende Prüfung der Korrespondenz in der Mikrostruktur der Banden ist nicht durchführbar. Einerseits können wir hier schon die Wirkung der verschiedenen störenden Faktoren erwarten, anderseits ist es wahrscheinlich, daß das Benzolspektrum aus einigen Serien mit nicht weit voneinander liegenden Symmetrielinien besteht.

Das vorhandene Material, besonders über das Fluoreszenzspektrum, ist für die Lösung dieser Aufgabe nicht ausreichend. Die Anwesenheit einiger Fluoreszenz- und Absorptionsserien, deren Frequenzformeln sich nur durch das Vorzeichen eines Gliedes unterscheiden, macht das Vorhandensein einer Korrespondenz auch für die Mikrostruktur wahrscheinlich.

Indem wir eine genauere Untersuchung der Anwendung des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz auf andere Objekte auf spätere Mitteilungen verschieben, wollen wir schon hier erwähnen, daß seine qualitative Gültigkeit für eine Reihe von Uranilsalzen sich leicht beweisen läßt.

Die Bedeutung des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz für die Feststellung der Intensitätsverteilung in den Spektren tritt klar zutage.

Moskau 47, Institut für Physik und Biophysik, 3 Miusskajastr. 3.

Der Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenz der Farbstofflösungen und einige Folgen des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz. II.

Von **W. L. Lewschin** in Moskau.

(Eingegangen am 6. August 1931.)

Es werden Daten hinsichtlich der mit der Temperatur zusammenhängenden Veränderungen der Ausbeute der Fluoreszenz, der Breite der Spektralstreifen und der gegenseitigen Anordnung der Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren gegeben. Es werden einige neue Daten über die Auslöschung der Fluoreszenz der Lösungen mitgeteilt und eine Klassifikation der verschiedenen Arten der Auslöschung durchgeführt. Es werden die Grenzen der Anwendung des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz festgestellt.

1. *Einleitung.* Aus der Analyse der Kurven der Absorptions- und Fluoreszenzspektren, die in dem vorhergehenden Artikel des Verfassers veröffentlicht wurden, können einige Schlüsse gezogen werden, die für die Entscheidung einzelner Fragen der Fluoreszenz der Farbstofflösungen Bedeutung haben. Besonders wesentlich ist die Frage nach der Ausbeute der Fluoreszenz und nach der Natur der Auslöschung der Fluoreszenz in den Lösungen.

2. *Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute der Fluoreszenz.* Es ist bekannt, daß die Kurven der Auslöschung bei geringen Konzentrationen des Farbstoffs einen flachen Teil haben, d. h. einen Bezirk, in dem die Ausbeute der Fluoreszenz nicht von der Konzentration abhängt. Jedoch auch in diesem Bereich der Konzentrationen ist die Ausbeute der Fluoreszenz bei Zimmertemperatur weit von Eins entfernt und beträgt für stark fluoreszierende Stoffe nur 50 bis 70% der absorbierten Energie. Es ist sehr wesentlich festzustellen, wo unter diesen Bedingungen die übrigen 30% der absorbierten Energie bleiben.

Die oben angeführten Kurven der Spektren geben die Möglichkeit, über den Einfluß der Temperatur der Lösungen auf die Ausbeute der Fluoreszenz zu urteilen. In Tabelle 1 ist die Veränderung $\Delta\eta$ der Ausbeute η bei einer Senkung der Temperatur um 10^0 gegeben. Die Resultate wurden durch Integration der Energiekurven der Fluoreszenzspektren erhalten, wobei die Fläche der Ausgangskurve bei $t = 20^0$ C als Eins angenommen wurde.

Aus der Tabelle 1 folgt, daß der Temperaturkoeffizient der Ausbeute der Fluoreszenz ziemlich bedeutend ist. Durch entsprechende Herab-

Tabelle 1.

Die Veränderung der Ausbeute η der alkoholischen Farbstofflösungen mit der Temperatur.

Farbstoff	Rhodamin 6 G	Rhodulin-orange N O	Uranin			Na-Tetra-jodfluores-cein
Konzentration in g/cm³ . . .	$2{,}15 \cdot 10^{-4}$	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$7{,}7 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$\Delta\eta$	0,026	0,04	0,03	0,04	0,086	0,00

setzung der Temperatur der Lösung kann man die Ausbeute auf das 1,5- bis 2fache erhöhen und auf diesem Wege kann man dieselbe für stark fluoreszierende Stoffe (die ersten drei Spalten der Tabelle) bis auf Eins bringen (umgerechnet in Quanten, unter Außerachtlassung der Verluste auf die Stokessche Verschiebung). Im Falle der schwach fluoreszierenden oder ausgelöschten Stoffe, wo die Anfangsausbeute bei Zimmertemperatur nicht mehr als 10% beträgt, kann die Temperaturherabsetzung der Ausbeute sich nicht wesentlich der Eins nähern.

3. *Der Einfluß der Temperatur auf die Breite der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren.* Als Breite des Fluoreszenz- oder Absorptionsspektrums wird gewöhnlich der spektrale Bezirk betrachtet, in dessen Verlauf die Intensität der Emission oder Absorption nach beiden Seiten vom Maximum im Vergleich zur maximalen Intensität um die Hälfte abnimmt. Die so bestimmte Breite der Spektralstreifen verringert sich bei einem Sinken der Temperatur merklich in allen Fällen. In Tabelle 2 sind die Daten für vier untersuchte Farbstoffe zusammengefaßt. Hier bedeutet Δd die Veränderung der Breite des Streifens in den Frequenzen $\times 10^{-12}$ und auf eine Erniedrigung der Temperatur um 10^0 berechnet.

Tabelle 2.

Veränderung der Breite der Spektren bei Erniedrigung der Temperatur.

Farbstoff	Fluoreszenzspektren			Absorptionsspektren		
	t^0 C	d	Δd	t^0 C	d	Δd
Rhodamin 6 G extra	+ 20 — 67	58 37	— 2,4	+ 24 — 67	50,5 40	— 1,2
Rhodulin-orange N O	+ 20 — 70	58 40	— 2,0	+ 20 — 70	53 40	— 1,4
Na-Tetra-jodfluorescein				+ 20 — 72	30 24	— 0,7
Uranin	+ 20 — 49	65 50	— 2,1	+ 19 — 67	102 80	— 2,6

In Tabelle 2 ist zwar Δd für die Fluoreszenzspektren der ersten beiden Farbstoffe etwas größer als Δd für die entsprechenden Absorptionsspektren, aber dieser Unterschied liegt beinahe im Bereich der Versuchsfehler.

Die von uns gewählte Bestimmung der Breite des Spektrums ist die gebräuchliche, jedoch genügt sie nicht immer zu seiner Charakteristik, so zeigt in unserem Falle die Integration der Flächen der Spektren (S_1 der Tabelle 3), daß sich zwischen den die Breite des Spektrums begrenzenden Ordinaten nach Maßgabe ihrer Annäherung bei Erniedrigung der Temperatur ein immer geringerer Teil der allgemeinen Fläche des entsprechenden Spektrums befindet. Daher ist es hier vielleicht richtiger, als Breite des Streifens den zentralen Bezirk zu betrachten, dessen Fläche einen bestimmten Teil, z. B. die Hälfte der Gesamtfläche der Spektralkurve ausmacht. Leider ist eine derartige Methode der Bestimmung der Spektrumsbreite stets mit einer gewissen Extrapolation verknüpft und häufig überhaupt nicht anwendbar, da die Gesamtfläche der Kurve des Spektrums nur selten bekannt ist.

In Tabelle 3 sind in der ersten Zeile die Flächen S_1 des Zentralteils der Absorptionsspektren von Rhodamin 6 G extra, Rhodulin orange N O und Na-Tetrajodfluorescein gegeben, die durch die die Breite des Spektralstreifens nach der ersten Methode bestimmenden Ordinaten begrenzt sind; die Flächen sind ausgedrückt in Prozenten der Gesamtfläche der entsprechenden Kurven; das Gewicht des zentralen Bezirks verringert sich schnell mit der Temperatur und annähernd in demselben Maße wie die Breite d des Streifens nach der früheren Auffassung. Wenn wir jedoch die zweite Bestimmung der Breite des Streifens, als die physikalisch gehaltvollere annehmen, so erhalten wir für diese in unseren Fällen eine fast volle Unabhängigkeit von der Temperatur. Die zweite Zeile der Tabelle 3 gibt die Flächen, die von ein und denselben Ordinaten sowohl für die Kurve $+ 20^0$ als auch für die Kurve $- 70^0$ begrenzt sind, und zwar von den die Breite des Streifens $+ 20^0$ nach der ersten Methode bestimmenden Ordinaten. Wir sehen, daß diese Ordinaten bei den ersten beiden Farbstoffen aus den Kurven $- 70^0$ sogar einen etwas geringeren Teil heraus-

Tabelle 3.

	Rhodamin 6 G extra				Rhodulin orange N O				Na-Tetrajodfluorescein			
	20^0 C	-67^0 C	$\frac{d_{-67}}{d_{20}}$	$\frac{S_{-67}}{S_{20}}$	$+20^0$ C	-70^0 C	$\frac{d_{-70}}{d_{20}}$	$\frac{S_{-70}}{S_{20}}$	20^0 C	-72^0 C	$\frac{d_{-72}}{d_{20}}$	$\frac{S_{-72}}{S_{20}}$
S_1	72	56	0,80	0,78	71	53	0,76	0,75	62	54	0,80	0,87
S_2	72	68	1,00	0,95	71	64	1,00	0,90	62	63	1,00	1,02

schneiden als aus den Kurven $+20^0$, und folglich liegt kein Grund vor, für diese Farbstoffe die Spektren -70^0 als verengert anzusehen.

Das erhaltene Resultat erscheint nicht besonders erstaunlich, da die Erhöhung der Temperatur eine Verschwommenheit der Mikrostruktur des Streifens der Absorption und Fluoreszenz hervorrufen m 8, sich jedoch nur wenig an der Breite des ganzen Streifens äußern kann.

4. *Der Einfluß der Temperatur auf die gegenseitige Anordnung der Maxima der Spektralstreifen und auf die Lage der Symmetrielinien.* Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Hier bezeichnen ν_a und ν_f entsprechend die Frequenzen der Maxima der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren, die mit 10^{-12} multipliziert sind; ν_0 die Frequenz der Symmetrielinien.

Tabelle 4.

Farbstoff	t	ν_a	ν_f	$\Delta\nu_a$	$\Delta\nu_f$	$\nu_a-\nu_f$	$\Delta(\nu_a-\nu_f)$	ν_0	$\Delta\nu_0$
Rhodamin 6 G extra	$+22^0$ -67^0	570 567,5	537,5 537,5	$-0,3$	0,0	32,5 30,0	$-0,3$	554 552,5	$-0,3$
Rhodulin-orange NO	$+20^0$ -70^0	619 611	577,5 577,5	$-0,9$	0,0	41,5 33,5	$-0,9$	597,5 594,5	$-0,3$
Na-Tetrajod-fluorescein	$+20^0$ -70^0	566 567	545 546,5	$+0,1$	$+0,2$	21,0 20,5	$-0,05$	555,5 559?	$-0,4$
Uranin	$+20^0$ -68^0	609,5 612,5	572,5 574	$+0,34$	$+0,16$	37,0 38,0	$+0,1$	592 594	$+0,2$?

Die Tabelle 4 zeigt, 1. daß die Maxima der Fluoreszenz- und Absorptionsstreifen mit dem Sinken der Temperatur sich nur unbedeutend verschieben; wie es scheint, ist die Lage der Maxima der Fluoreszenz etwas stabiler als die Lage der Maxima der Absorption; 2. die Herabsetzung der Temperatur ruft eine Annäherung der Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima hervor; diese Annäherung beträgt, auf eine Temperaturerniedrigung von 10^0 berechnet, zwischen $^1/_4$ und 3% der Anfangsentfernung bei $+20^0$; die Geringfügigkeit der Größe $\Delta(\nu_a-\nu_f)$ läßt eine volle Übereinstimmung der Maxima, selbst bei den niedrigsten Temperaturen nicht erwarten; 3. die Verschiebung der Symmetrielinie bei Senkung der Temperatur ist unbedeutend und erfolgte im Falle der authentischsten Kurven nach der Seite der kleineren Frequenzen. Infolge der Geringfügigkeit der in Tabelle 4 figurierenden Größen und der Möglichkeit einer allerdings sehr kleinen Willkür bei der Ausführung der Kurven machen die absoluten Werte der in Tabelle 4 zusammengefaßten Größen keinen Anspruch auf große Genauigkeit.

5. Zwei Grundarten der Auslöschung. Die Grenzen der Anwendbarkeit des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz. Die Absorption des Lichtes durch einen Stoff wird meist von einer Umwandlung der absorbierten Energie in andere Energiearten begleitet. Diese Umwandlung kann aber in verschiedener Weise verlaufen.

Erstens können die äußeren Faktoren eine Veränderung der Eigenschaften des absorbierenden Stoffes hervorrufen, was sich an der Form und Intensität der Absorptionsspektren äußert. Der tiefgehende Parallelismus der Veränderung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren, der seinen Ausdruck in dem Gesetz der Spiegelkorrespondenz findet, zeigt, daß gleichzeitig mit der Veränderung der Absorptionsfähigkeit des Systems der Oszillatoren sich auch ihre Ausstrahlungsfähigkeit verändert. In einem gewissen idealen Zustande des Oszillatorensystems müßte die Zahl der absorbierten Quanten der Zahl der ausgestrahlten Quanten gleich sein. Die *Verringerung der Zahl der ausgestrahlten Quanten, die infolge der Veränderung der Eigenschaften der Oszillatoren erfolgt, wollen wir als innere Auslöschung bezeichnen.* Als Kriterium des Vorhandenseins einer inneren Auslöschung können wir die gleichzeitige Veränderung der beiden Spektren annehmen.

Man kann jedoch leicht Fälle anführen, in denen die Auslöschung ohne Veränderung des absorbierenden Mechanismus vor sich geht. Sie kann entstehen infolge Einführung auslöschender Faktoren bereits nach der Erregung der Oszillatoren, z. B. bei Stößen zweiter Art oder einfach durch Versetzen des nicht deformierten Oszillators in andere Abgabebedingungen.

Die durch den Einfluß äußerer Faktoren auf den unveränderten Oszillator hervorgerufene Auslöschung der Fluoreszenz wollen wir als äußere Auslöschung bezeichnen. Sie wird charakterisiert durch die Unveränderlichkeit der Absorptionsspektren; die Fluoreszenzspektren dagegen verändern sich hinsichtlich der Intensität entweder gleichmäßig in dem ganzen Spektrum (alsdann wird das Gesetz der Spiegelkorrespondenz unter Veränderung des Maßstabes befolgt) oder ungleichmäßig (alsdann kann das Gesetz der Spiegelkorrespondenz überhaupt nicht eingehalten werden).

In einigen kolloiden Lösungen kann noch ein besonderer Fall einer Abweichung vom Gesetz der Symmetrie beobachtet werden: die Moleküle eines beträchtlichen Teiles des Farbstoffes bilden, indem sie sich zu großen kolloiden Teilchen vereinigen, eine fast nicht absorbierende Aufschwemmung. Die auf das Gesamtquantum des in der Lösung enthaltenen Farbstoffes bezogenen Absorptionsspektren sind stark verringert, während die durch

den Rest des nicht deformierten oder wenig deformierten Oszillators bedingte Ausbeute der Fluoreszenz sich als verhältnismäßig hoch erweist.

6. *Die innere Auslöschung und die Folgen des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz.* Die Ordinaten der Fluoreszenzspektren sind der Wahrscheinlichkeit der Ausstrahlung von entsprechender Frequenz porportional. Die Ordinaten der Absorptionsspektren geben die Absorptionsfähigkeit des Stoffes für verschiedene Frequenzen. Die Spiegelkorrespondenz der Absorptions- und Fluoreszenzspektren kann offenbar folgendermaßen formuliert werden: *Das Verhältnis des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen für entsprechende (symmetrische) Frequenzen ist für den gegebenen Stoff in der ganzen Ausdehnung des Spektrums eine konstante Größe.* Wir wollen es mit Φ bezeichnen; Φ kann die Funktion vieler Parameter sein.

$$\frac{(J\,\nu/h\,\nu)}{\alpha_\nu} = \Phi\,(t, f, l, c), \tag{1}$$

hier ist t die Temperatur, f die Gesamtheit der Eigenschaften des fluoreszierenden Stoffes, l die Eigenschaften des Lösungsmittels, c die Konzentration; auch andere Parameter sind möglich. Die oben angeführten Versuche zeigen, daß wenigstens in vielen Fällen Φ hinsichtlich der Temperatur eine Konstante oder sich sehr langsam verändernde Funktion ist.

Dieser Umstand gibt die Möglichkeit das Spektrum und die Ausbeute der Fluoreszenz nach dem Absorptionsspektrum bei beliebigen Temperaturen vorauszuberechnen; zur Bestimmung der Ausbeute muß die Ausbeute der Fluoreszenz bei einer der Temperaturen bekannt sein, zur Bestimmung des Fluoreszenzspektrums muß die Lage eines seiner Punkte, am einfachsten seines Maximums bekannt sein.

Bei einem Temperatureinfluß verändern sich die Absorptions- und Fluoreszenzspektren, was auf eine Veränderung der Eigenschaften des Oszillators hinweist, trotzdem behält das Verhältnis Φ seinen Wert.

Um die Art der Funktion Φ hinsichtlich der anderen Parameter f, l, c zu bestimmen, sind die speziellen Untersuchungen erforderlich. Probeweise können wir aber die einfachste Voraussetzung aussprechen, daß bei einer nicht durch die Temperatur, sondern andere Faktoren hervorgerufenen Veränderung des Oszillators Φ ebenfalls konstant bleibt. Unter idealen Bedingungen muß die Ausbeute der Fluoreszenz bei allen Stoffen gleich Eins sein, daher müssen für diese Bedingungen die Flächen der Fluoreszenzspektren aller Stoffe gleich sein. Kraft der ausgesprochenen Hypothese über die Konstanz von Φ müssen die auf äquimolekulare Lösungen umgerechneten Absorptionsspektren ebenfalls für

alle Stoffe sich als gleich erweisen; unter nicht idealen Bedingungen dagegen, einer inneren (aber nicht äußeren) Auslöschung müssen die Flächen der auf äquimolekulare Konzentrationen umgerechneten Absorptionsspektren verschiedener Stoffe sich zueinander verhalten, wie ihre Fluoreszenzausbeuten. Eine derartige Kontrolle wurde ausgeführt. Die Fläche der Absorptionskurve von Na-Fluorescein nach den Daten von S. J. Wawilow[1]) wurde als 0,71 angenommen und mit ihr die Flächen der übrigen Kurven verglichen. Andererseits wurde die absolute Größe der Ausbeute der untersuchten Farbstoffe experimentell durch photometrischen Vergleich mit den Farbstoffen, deren absolute Größe der Ausbeute nach den Daten von S. J. Wawilow[2]) bekannt ist, bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5.

	Na-Fluorescein	Rhodulin-orange NO	Rhodamin 6 G extra	Na-Tetra-jodfluorescein
Beobachtet	0,71	0,50	0,81	0,10
Berechnet	0,71	0,52	0,51	0,40

Die Übereinstimmung ist bei Rhodulin, vielleicht zufällig, eine sehr gute; bei Rhodamin ist der berechnete Wert 0,51 offenbar der Wahrheit näher als der experimentelle, da der schnelle Temperaturgang der Fluoreszenzausbeute dieses Farbstoffes, der von dem Verfasser beobachtet wurde (§ 2), die hohe Ausbeute von 0,81 bereits bei Zimmertemperatur nicht voraussehen läßt. Der Fehler des Experiments kann durch die Ungenauigkeit des Ausbeutewertes des Vergleichsfarbstoffs (Rhodamin 5 G extra in Wasser 0,37) nach den Daten von S. J. Wawilow sowie durch die Ungenauigkeit der photometrischen Messungen erklärt werden. Die Differenz bei Na-Tetrajodfluorescein liegt außerhalb des Bereichs der Versuchsfehler. Zu ihrer Erklärung muß man das Vorhandensein einer äußeren Auslöschung in alkoholischen Na-Tetrajodfluoresceinlösungen voraussetzen oder die Konstanz von Φ für alle Stoffe aufgeben (beide Voraussetzungen sind recht wahrscheinlich). Auf demselben Wege kann auch die Absorption der nicht fluoreszierenden Stoffe erklärt werden, für welche die Fläche der Absorptionsspektren durchaus nicht Null ist.

Am Schluß dieses Paragraphen wollen wir einige Bemerkungen über den Einfluß der Konzentration auf die Spektren und die Ausbeute der

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925.
[2]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **22**, 266, 1924.

Fluoreszenz machen. Die Veränderung der Konzentration äußert sich nicht immer in dem Aussehen der Absorptionsspektren, jedoch sind in der Literatur eine Reihe von Fällen eines solchen Einflusses mitgeteilt; in denselben Fällen ist auch die Veränderung der Fluoreszenzausbeute vermerkt. So beschreibt B. Soderborg[1]) das Anwachsen des Absorptionsspektrums des Eosins, das von einem Anwachsen der Fluoreszenz der Lösungen begleitet ist. Van der Plaats[2]) findet das gleiche für die Lösungen von Na-Tetrajodfluorescein beim Übergang zu geringen Konzentrationen dieses Farbstoffs in Wasser. Einen quantitativen Vergleich des Einflusses der Konzentrationsveränderung auf das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum durchzuführen und die Art der Funktion Φ hinsichtlich c aufzuklären, ist nicht leicht, da eine Veränderung der Konzentration stets von einer äußeren Auslöschung begleitet ist, die von der inneren Auslöschung abzutrennen schwierig ist.

7. *Klassifikation der einzelnen Arten der Auslöschung und einige bemerkenswerte Fälle der Auslöschung.* Die Veränderung der Fluoreszenzausbeute wird gewöhnlich durch die Veränderung eines der folgenden Parameter hervorgerufen: der Temperatur, des Lösungsmittels, der Konzentration des Farbstoffs oder der Konzentration eines gewissen auslöschenden Stoffes.

a) Die Temperaturauslöschung ist im Grunde eine innere Auslöschung, da sie von der Veränderung beider Spektren begleitet ist. Im Falle stark fluoreszierender Stoffe (Rhodamin u. a.) kann sie allein die Verringerung der Quantenausbeute von 1 auf 0,5 bis 0,7 bei Zimmertemperatur voll erklären.

b) Der Einfluß des Lösungsmittels. Die Veränderung des Lösungsmittels ruft eine Veränderung der Form der Spektren hervor, d. h. eine Veränderung in der Größe der (bei Zimmertemperatur immer vorhandenen) inneren Auslöschung. Gleichzeitig ändern sich mit der Änderung des Lösungsmittels natürlich auch die Bedingungen für die äußere Auslöschung, deren Größe eine andere wird, wenn sie (was nicht bindend ist) in den Versuchsbedingungen überhaupt besteht. Eine mehr oder weniger bedeutende (um drei- bis vierfache) Veränderung der Fluoreszenzausbeute beim Übergang von einem Lösungsmittel zum anderen wurde bereits vor langer Zeit festgestellt. Der Verfasser fand jedoch Fälle, in denen diese Veränderung besonders scharf ist. Einige der erhaltenen, bisher noch ziemlich groben Daten sind in Tabelle 6 aufgeführt.

[1]) B. Söderborg, Ark. f. Mat., Astron. och Fysik **9**, Nr. 7, 1913.
[2]) B. J. von der Plaats, Ann. d. Phys. **47**, 429, 1915.

Tabelle 6.

Farbstoff	Im Wasser	Im Aceton	Das auslöschende Atom
Na-Fluorescein	0,71	—	Kein
Eosin	~ 0,15	~ 0,66	Br
Na-Tetrajodfluorescein	~ 0,02	0,50	J
Phloxin	gut fluor.	—	Br
Rosa Bengale	0,02	~ 0,40	J

Somit kann die Wahl des passenden Lösungsmittels die Ausbeute der Lumineszenz schwach fluoreszierender Farbstoffe auf das 20fache und mehr erhöhen.

Zur Beurteilung des Grundes, der die Auslöschung in den hier genommenen schwach fluoreszierenden Stoffen hervorruft, wollen wir daran erinnern, daß bei Einführung von J- und Br-Ionen in die Lösung fluoreszierender Stoffe die Fluoreszenz ausgelöscht wird, wobei J bedeutend stärker wirkt als Br. In den hier gewählten beiden Zweigen von Farbstoffen unterscheiden sich die Moleküle der einzelnen Farbstoffe voneinander nur durch den Gehalt von J und Br, wobei das Resultat der Wirkung der letzteren analog der Wirkung von J und Br in Salzen ist: J wirkt stärker als Br. Die auslöschende Wirkung von J und Br in den Molekülen der Farbstoffe wird durch Aceton bedeutend herabgedrückt; das weist darauf hin, daß die Moleküle des Acetons in eine außerordentliche starke Wechselwirkung mit den Molekülen des Farbstoffs treten, indem sie aller Wahrscheinlichkeit nach Solvathüllen um diese bilden. Wir wollen erwähnen, daß nach den vorläufigen qualitativen Beobachtungen des Verfassers die Auslöschung der Fluoreszenz durch Jodsalze in (alkalischen) Acetonlösungen gleichfalls sehr langsam erfolgt.

c) Konzentrationsauslöschung. Die Konzentrationsauslöschung kann sowohl mit einer Veränderung der Spektren (die in § 6 vermerkten Fälle u. a.) als auch ohne diese verlaufen. Im letzteren Falle kommt die Konzentrationsauslöschung auf eine äußere Auslöschung hinaus, im ersteren dagegen verläuft sie gleichzeitig mit der inneren.

d) Die Auslöschung durch Salze. Die Auslöschung durch Salze beginnt häufig erst bei der Einwirkung der letzteren auf die bereits erregten Moleküle; die Form der Spektralkurven ändert sich in vielen Fällen nicht. Vom Verfasser wurden Messungen der Fluoreszenzkurven des Uranins in wässeriger normaler und ausgelöschter Lösung ausgeführt. In Tabelle 7 sind die entsprechenden Daten wiedergegeben. Die Ordinaten des normalen Spektrums sind in allen Fällen als Eins angenommen.

Tabelle 7.

$\lambda_{m\mu}$	500	509	514	519	522	524	530	535	541	553	565
Uranin	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Uranin + KJ . .	0,72?	0,31	0,36	0,35	0,35	0,32	0,31	0,30	0,33	0,32	0,35

Die Veränderungen der Form des Spektrums sind, wenn sie überhaupt bestehen, äußerst gering. Nach Beifügung von $AgNO_3$ und dem Ausfällen von AgJ stellten sich die Intensitäten der Fluoreszenzspektrums wieder her. Diese Versuche, sowie andere Daten über die Auslöschung durch Salze, gestatten es, diese im wesentlichen zu den äußeren Auslöschungen zu zählen. In einzelnen Fällen wird sie jedoch auch durch eine innere Auslöschung kompliziert, da sie von einer Veränderung des Absorptionsspektrums begleitet ist (Rhodamin).

Die hier durchgeführte Klassifikation der verschiedenen Arten der Auslöschung kann das Verständnis des Verlaufs dieser Erscheinung in den einzelnen oft recht verwickelten Fällen erleichtern. Die bevorstehende Aufgabe des Verfassers ist die Feststellung der Art der Funktion Φ in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern, in Sonderheit in Abhängigkeit von dem Einfluß der Lösungsmittel und von der Struktur des fluoreszierenden Stoffes.

Moskau 47, Institut für Physik und Biophysik, 3te Miusskaja, 8.

Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement.

IV. Untersuchungen an Thorium und anderen Elementen in Gegenwart von Gasen.

Von **Willi M. Cohn** in Cambridge, Mass. (Ver. St. Amer.).

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1931.)

In dieser Mitteilung wird über Untersuchungen berichtet, bei welchen die drei α-Strahler Thorium, Uran und Polonium, sowie weitere Elemente in Gegenwart von Gasen mit Elektronen bombardiert wurden (Druck etwa 10^{-3}mm Hg). Bei bestimmten Anregungsbedingungen kann die gesamte Oberfläche der radioaktiven Substanzen mit der Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe überzogen werden, welche sich als nicht polarisiert erweist und welche ein kontinuierliches Spektrum besitzt. Gleichzeitig mit der blauen Leuchterscheinung tritt Röntgenstrahlung auf, welche sehr harte Komponenten enthält. Die Energieverteilung im Spektrum der Leuchterscheinung wurde ermittelt und mit der eines Temperaturstrahlers verglichen. Die Einflüsse von Strom- und Spannungsänderungen, sowie von Induktor- und Hochfrequenzbetrieb der Rohre auf die Leuchterscheinung wurden studiert, desgleichen der Einfluß erhöhter Temperatur der Anode. In besonderen Anordnungen wurde die Größe des Schwellenwertes ermittelt, bei welchem die blaue Leuchterscheinung auftritt. Es gelang, die blaue Leuchterscheinung von der Oberfläche radioaktiver Substanzen zu trennen. Mit Hilfe von Kathodenstrahlrohren wurden Untersuchungen in Luft bzw. im Vakuum vorgenommen. Eine Anregung der blauen Leuchterscheinung erwies sich nur durch Elektronenbombardement als möglich. Bei erhöhter Spannung wurde am Thorium eine violette Leuchterscheinung erhalten, welche ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum aufwies.

I. Einleitung.

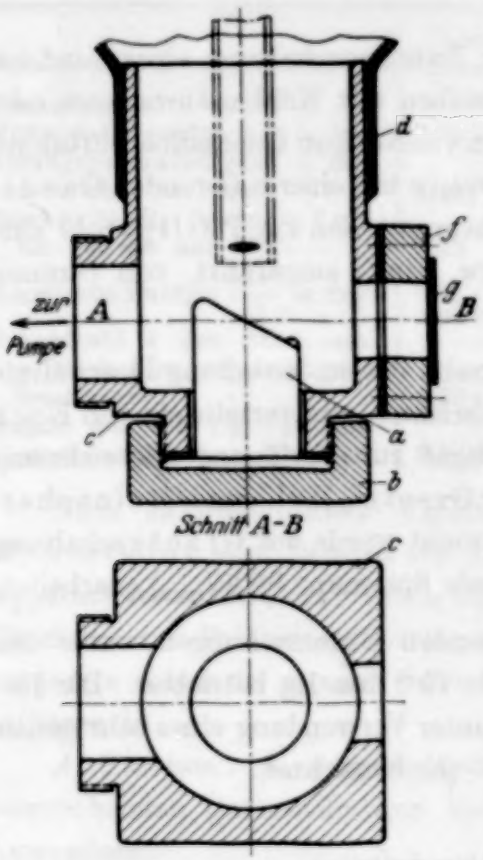
Die nicht immer ganz einfache Durchführung der Untersuchungen im Hochvakuum, über welche in den vorhergehenden Mitteilungen [1]) berichtet wurde, ließ schon bald nach Inangriffnahme der Untersuchungen nach einem anderen Verfahren Ausschau halten, bei welchem die Möglichkeit bestand, unter reproduzierbaren Bedingungen verschiedene Substanzen mit Kathodenstrahlen zu bombardieren. Als solches bot sich ein Ionenröntgenrohr der Bauart Philips, welches vom Seemannlaboratorium, Freiburg i. Br., bezogen war und welches für visuelle und spektrographische Untersuchungen umgebaut wurde. Wesentlich ist es bei dieser Anordnung,

[1]) Willi M. Cohn, I. ZS. f. Phys. **70**, 662—666, 1931; II. **70**, 667—678, 1931; III. **70**, 679—694, 1931.

daß es verhältnismäßig einfach ist, die Antikathode aus dem Rohr herauszunehmen. Weiterhin ermöglichen es die hohe Belastbarkeit und leichte Regulierbarkeit dieses Rohres (im Vergleich zu den Hochvakuumrohren der Mitteilungen II und III), den Einfluß von Änderungen der Stromstärke und der Spannung auf die auftretenden Erscheinungen eingehend zu verfolgen.

II. Versuchsanordnung.

In den Figg. 1 und 2 sind schematische Schnittzeichnungen des Unterteils des benutzten Rohres wiedergegeben, während Fig. 3 ein Lichtbild



Figg. 1 und 2.
Unterteil des Philipsrohres.
a = Antikathode. *b* = Überwurfmutter. *c* = Unterteil des Rohres. *d* = Glasrohr. *f* = Kühlplatte. *g* = Beobachtungsfenster.

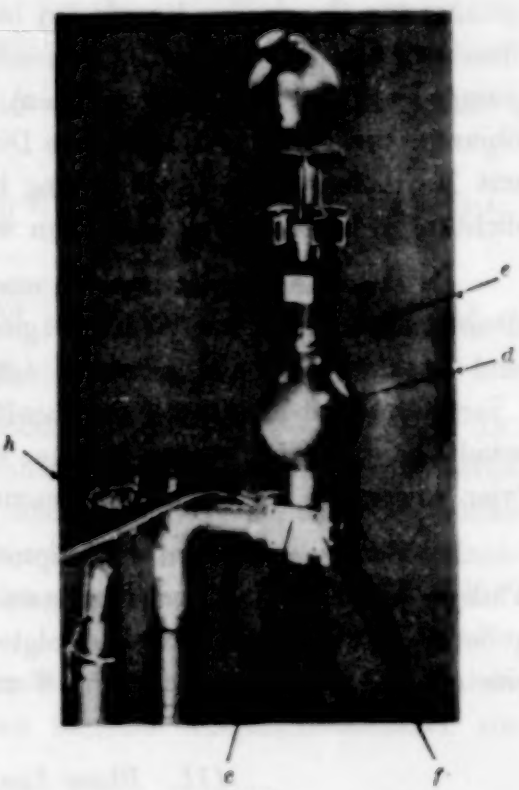


Fig. 3.
Gesamtanordnung des Philipsrohres.
c = Unterteil des Rohres. *d* = Glasrohr. *e* = Aluminiumkathode. *f* = Kühlplatte mit Beobachtungsfenster. *h* = Nadelventil.

der Gesamtanordnung zeigt. (*a*) ist die mit Durchlaufkühlung versehene Antikathode aus Kupfer, an deren Oberfläche ein kleiner Rand aus Lötzinn zum Halten der zu untersuchenden Präparate angebracht wurde. (*a*) ist mit Hilfe der Überwurfmutter (*b*) mit dem Unterteil (*c*) des Rohres verbunden, welcher aus Chromstahl hergestellt ist. Das Glasrohr (*d*) unter-

stützt mit seinem oberen Ende die hohlspiegelförmige Kathode (*e*) aus Aluminium, welche mit Siedekühlung versehen ist. Gegenüber der Antikathode (*a*) ist eine Kühlplatte (*f*) angeordnet, auf welche ein Beobachtungsfenster (*g*) aus Kieselglas (Quarzglas) aufgeschliffen und mit Pizeïn oder weißem Siegellack befestigt ist. Um eine übermäßige Erwärmung des Glaskolbens (*d*) im Betrieb (durch rückwärts reflektierte Elektronen usw.) zu vermeiden, ist am oberen Ende von (*c*) ein Schutzring angeordnet, welcher in Fig. 1 nicht gezeichnet, wohl aber in Fig. 3 zu erkennen ist. (*f*) ist ebenfalls mit Durchlaufkühlung versehen, welche in Fig. 1 nicht eingezeichnet ist.

Das Rohr sitzt unmittelbar unter Zwischenschaltung eines Ausfriergefäßes für Quecksilberdämpfe (zu betreiben mit Kohlensäureschnee oder flüssiger Luft) auf einer kräftig wirkenden vierstufigen Quecksilberdiffusionspumpe aus Metall (mit Puffervolumen), welche mit einer rotierenden Gaedeölpumpe verbunden ist. Sämtliche Dichtungsstellen am Philipsrohr sind mit Metalldichtungen (Bleilegierung bzw. Zink) ausgeführt, von Gummidichtungen ist durchweg abgesehen worden.

Als *Spannungsquellen* standen einerseits der in Mitteilung II erwähnte Stufentransformator mit Wehneltgleichrichter, andererseits ein von Koch und Sterzel, Dresden, gebautes Aggregat zur Verfügung (Bezeichnung „Ventil-Spektral-Konstant"), welches für Graetz-, Hull- und Greinacherschaltung verwendet werden konnte; zumeist wurde mit Graetzschaltung (vier Ventilrohre, Anode geerdet, maximale Spannung 95 kV_{max}) gearbeitet.

Bei den im folgenden zu besprechenden Untersuchungen wurde das Philipsrohr bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg betrieben. Die Regulierung der Härte des Rohres erfolgte unter Verwendung eines sehr genau einstellbaren *Nadelventils*, in Fig. 3 mit (*h*) bezeichnet.

III. Blaue Leuchterscheinung.

Wie in Mitteilung III gezeigt ist, ergibt die am Thorium bei Kathodenstrahlbombardement unter bestimmten Anregungsbedingungen (im Hochvakuum) auftretende Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe ein kontinuierliches Spektrum. Im folgenden wird über Untersuchungen an verschiedenen Thorium- und Uranpräparaten, Polonium und anderen Elementen berichtet.

Einige kennzeichnende Daten der Eigenschaften der drei untersuchten radioaktiven Elemente sind in Tabelle 1 nach den Handbuchartikeln von

St. Meyer[1]) und Kohlrausch[2]) zusammengestellt, ergänzt durch Angaben aus dem Landolt-Börnstein[3]). Hierbei ist angegeben, wie groß die *Zahl der α-Teilchen* ist, welche von 1 g Thorium bzw. Uran sekundlich emittiert werden. Ausdrücklich soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß es nicht möglich ist, hieraus die aus der Oberflächeneinheit unserer Substanzen austretende Anzahl α-Teilchen zu berechnen, da die Oberflächen der Präparate — mit Rücksicht auf ihre Herstellungsbedingungen (vgl. unten) — nicht einwandfrei definiert werden können.

Tabelle 1. Eigenschaften der untersuchten radioaktiven Substanzen.

	Thorium	Uran I	Uran II	Polonium (Ra F)
Atomnummer	90	92	92	84
Mittlere Lebensdauer τ in sec	$7{,}5 \cdot 10^{17}$	$2{,}0 \cdot 10^{17}$	$3{,}8 \cdot 10^{13}$	$1{,}7 \cdot 10^{7}$
Anfangsgeschwindigkeit v der α-Teilchen in cm/sec . . .	$1{,}43_7 \cdot 10^{9}$	$1{,}39_6 \cdot 10^{9}$	$1{,}46_3 \cdot 10^{9}$	$1{,}59_3 \cdot 10^{9}$
Reichweite R_0 in cm in Luft bei 760 mm und 0° C . . .	2,75	2,53	2,91	3,72
Kinetische Energie $\frac{mv^2}{2}$ in Erg	$6{,}81 \cdot 10^{-6}$	$6{,}43 \cdot 10^{-6}$	$7{,}00 \cdot 10^{-6}$	$8{,}32 \cdot 10^{-6}$
Gesamtzahl k der durch ein α-Teilchen in Luft erzeugten Ionenpaare	$1{,}23 \cdot 10^{5}$	$1{,}16 \cdot 10^{5}$	$1{,}27 \cdot 10^{5}$	$1{,}50 \cdot 10^{5}$
Anzahl der von 1 g Substanz pro sec emittierten α-Teilchen	$2{,}7 \cdot 10^{4}$	$U_I + U_{II} = 2{,}4 \cdot 10^{4}$		—

Nach *elektroskopischen* Untersuchungen, für welche mir Herr Dr. W. Noethling vom Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin Apparate freundlichst zur Verfügung stellte, erwiesen sich die untersuchten Thorium- und Poloniumpräparate als reine α-Strahler, während die Uranpräparate neben der α- auch β-Strahlung ergaben, welche auf UX_1 zurückzuführen ist.

A. Thorium. 1. *Ausgangsmaterialien.* Für die im folgenden zu besprechenden Untersuchungen kamen folgende Ausgangsmaterialien zur Anwendung:

a) Stangenmaterial von etwa 16 mm Durchmesser, welches auf elektrolytischem Wege gewonnen war und geringe Mengen Calcium enthielt, geliefert von der Firma Argco Laboratories Inc., New York.

b) Drehspäne des gleichen Materials wie a).

---

[1]) St. Meyer, Die radioaktiven Stoffe. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel XXII, 222—277, 1926.

[2]) K. W. F. Kohlrausch, Radioaktivität. Handb. d. Experimentalphys. **15**, 1—885, 1928.

[3]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl. 2. Ergänzungsbd. I. Berlin, Julius Springer, 1931.

c) „Thorium metallicum" in Pulverform, geliefert von der Firma Merck, Darmstadt.

d) Material a), welches kurzzeitig von mir mit Hilfe des Straubelschen Sonnenspiegels auf mehr als 3000° C in oxydierender Atmosphäre erhitzt war[1]); nach der Abkühlung war dieses Material (in Gegenwart von Kohle) zu einem feinen Pulver von grünlicher Farbe zerrieselt.

e) Sehr reines Thoriummetall, welches im Hochfrequenzofen im Vakuum hergestellt und frei von Calcium war, freundlichst von Herrn Dr. H. C. Rentschler, Bloomfield (N.Y.), zur Verfügung gestellt, welchem ich auch an dieser Stelle verbindlichst danken möchte.

Über die Darstellung von metallischem Thorium vergleiche man im übrigen die Arbeiten von Skaupy[2]), Koppel[3]) und v. Wartenberg[4]). — Eine chemische *Analyse* des Thoriumstangenmaterials a) ist in Tabelle 2 wiedergegeben (Thorium als ThO_2 bestimmt).

Tabelle 2. Chemische Analyse des Thorium-Stangenmaterials (a).

Material	Gehalt in %
Thorium	96,56
Tonerde	2,39
Eisenoxyd	0,16
Calciumoxyd	0,76
Magnesiumoxyd	Spuren
Ceroxyd	—
Alkalien	—

Spektroskopisch konnte das Vorhandensein weiterer seltener Erden nicht ermittelt werden.

2. *Spektrum der blauen Leuchterscheinung.* Zunächst wurde eine frisch abgedrehte Scheibe des Materials a) von 14 mm Durchmesser und 1,5 mm Stärke auf die Anode des Philipsrohres der Figg. 1 bis 3 gebracht. Bei Anlegen einer gleichgerichteten Spannung von 23 kV_{max} trat bei 2 mA sofort die *Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe* in erheblicher Intensität am Thorium auf; hierbei war die Leuchterscheinung an der oberen Stirnfläche der Thoriumscheibe intensiver als an der Seitenfläche. Weiterhin war im Rohr ein schwaches rötlich-violettes Leuchten des Gasinhalts — besonders in der Rohrachse — erkennbar.

---

[1]) Willi M. Cohn, Ber. d. D. Keram. Ges. **12**, 118—122, 1931.

[2]) F. Skaupy, Metallkeramik. Berlin, Verlag Chemie, 1930.

[3]) I. Koppel, Chemie des Thoriums. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge **6**, 303—414, 1901.

[4]) H. v. Wartenberg, ZS. f. Elektrochem. **15**, 866—872, 1909.

Es wurden zahlreiche Spektren der blauen Leuchterscheinung am Thorium aufgenommen — zumeist Serienaufnahmen unter Verwendung eines rotierenden Sektors oder bei verschieden langen Belichtungszeiten. In den Figg. 4 und 5 sind Beispiele von Spektren der blauen Leuchterscheinung unter den obigen Anregungsbedingungen wiedergegeben, welche mit Quarz- und Glasoptik (Spektrographen III und I der Mitteilung I) erhalten wurden; in Fig. 5 ist deutlich auch im Spektrum die verschiedene Intensität der

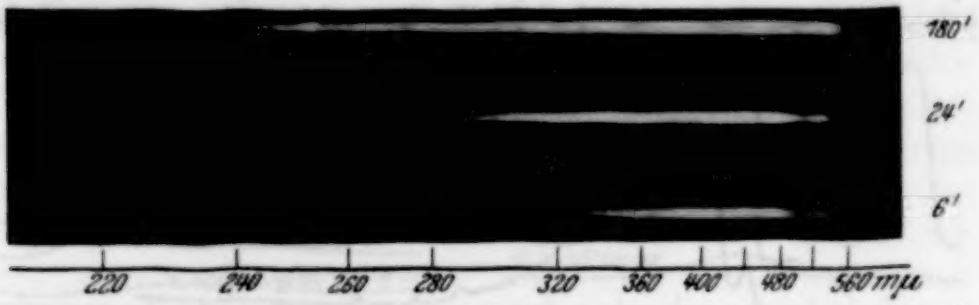


Fig. 4.
(Aufnahme *BL* 78) Serienaufnahme des Spektrums der blauen Leuchterscheinung am Thorium. Quarzoptik.

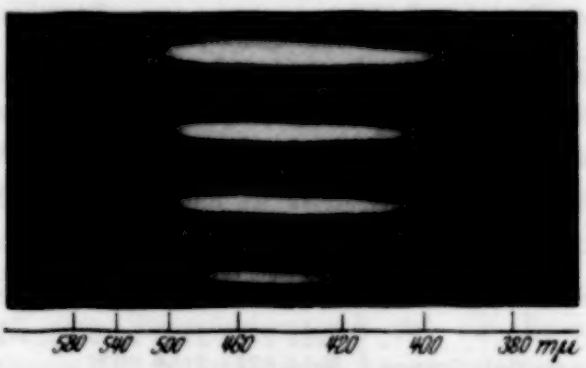


Fig. 5.
(Aufnahme *BL* 21) Serienaufnahme des Spektrums der blauen Leuchterscheinung am Thorium. Glasoptik.

Leuchterscheinung an den Stirn- und Seitenflächen der Thoriumscheibe zu erkennen. — Die Figg. 6 und 7 geben einige Mikrophotometerkurven von Spektren verschieden langer Belichtungsdauer mit Quarz- und Glasoptik wieder (Goos-Koch-Mikrophotometer der Mitteilung I).

Die Figg. 4 bis 7 zeigen, daß auch im Philipsrohr das gleiche *kontinuierliche* Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium auftritt, wie bei den Hochvakuumversuchen der Mitteilung III. Das (photographisch ermittelte) *Intensitätsmaximum* der blauen Leuchterscheinung liegt bei 4500 ± 50 Å; das Kontinuum erstreckt sich wenigstens von 6800 bis 2200 Å und besitzt *weder im Kurz- noch im Langwelligen scharfe Grenzen.*

Im Gegensatz zu den Spektren der Hochvakuumversuche treten in den Figg. 4 bis 7 verschiedene *Linien* und *Banden* auf. Die gleichen Linien und Banden — jedoch ohne Kontinuum — ergeben sich, wenn unter den gleichen Bedingungen Aufnahmen ohne Thoriumscheibe auf der Anode des Philipsrohres angefertigt werden. Die Linien und Banden, welche in Tabelle 3 zusammengestellt und identifiziert sind, werden von den im Rohr vorhandenen Dampf- und Gasresten emittiert: Neben einigen Quecksilberlinien treten die negative und zweite positive Gruppe der *Stickstoffbanden* auf. Es sei angemerkt, daß auch die Luminiszenz-

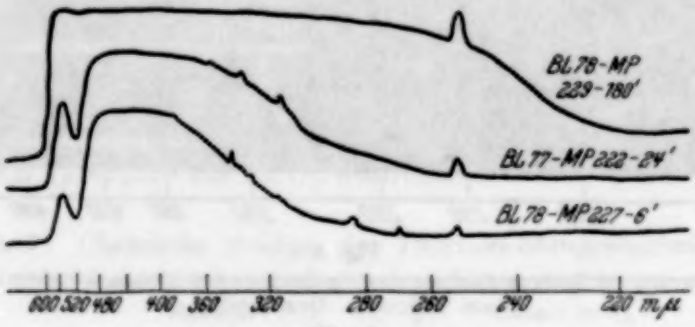


Fig. 6.
Mikrophotometerkurven für das Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium. Quarzoptik.

erscheinung des Gasgehalts des Rohres vor radioaktiven Substanzen bei den Aufnahmen der Figg. 4 bis 7 eine geringe Rolle beim Zustandekommen der Banden spielen dürfte.

Tabelle 3.

Verzeichnis der in den Spektren maximal auftretenden Linien und Banden.

Quecksilberlinien	3127 2753 2700 2653 2537 2451 2404 2301 Å
Stickstoffbanden, negative Gruppe	3914 3371 3159 2977
Stickstoffbanden, 2. positive Gruppe	3805 3577

Die Untersuchung der *übrigen Thoriumpräparate* im Philipsrohr ergab an den Substanzen b) und c) die blaue Leuchterscheinung bei den gleichen Anregungsbedingungen wie beim Präparat a) in erheblicher Intensität; auch die Intensitätsverteilung in den Spektren stimmte überein. Hingegen zeigte Präparat d) nur an einzelnen Stellen Punkte, an welchen die blaue Leuchterscheinung auftrat, während der Rest der Proben auf der Anode des Philipsrohres dunkel blieb. Material e) ergibt auch im Hochvakuum die blaue Leuchterscheinung wie a), Calcium ist also nicht etwa [bei Material a)] als Träger der blauen Leuchterscheinung anzusehen.

Es sei hier angemerkt, daß es möglich ist, die blaue Leuchterscheinung am Thorium auch als *Lichtquelle* für Absorptionsmessungen, Bestrahlungen usw.

zu verwenden, bei welchen der emittierte Wellenlängenbereich von Interesse ist — vgl. die Veröffentlichungen[1]).

3. *Änderung der Stromstärke.* Durch Erhöhung der Stromstärke bei konstant gehaltener Spannung im Entladungsrohr wird zunächst in gleicher Weise wie bei Hochvakuumbetrieb die *Intensität* der blauen Leuchterscheinung am Thorium *gesteigert*; dann ist es auch hier möglich, das Präparat auf *hohe Temperatur* zu erhitzen. Beispielsweise gelingt es, *Molybdän zu schmelzen* bei 30 kV_{max} und 80 mA. [Das Rohr wird also als *Kathodenstrahlofen* betrieben, vgl. W. M. Cohn[2])]. Angemerkt sei, daß

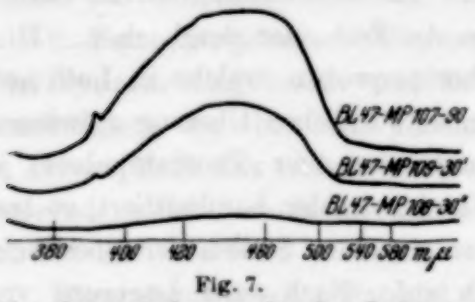


Fig. 7.
Mikrophotometerkurven für das Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium. Glasoptik.

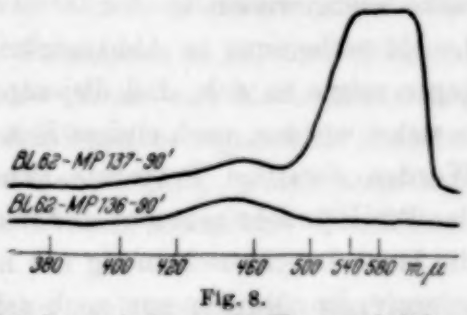


Fig. 8.
Mikrophotometerkurven für Thorium, kalt bzw. durch Kathodenstrahlbombardement auf etwa 900° C erhitzt. Glasoptik, Planplatte.

es nicht gelang, Thorium zu schmelzen, da dieses Material bei hoher Temperatur noch wesentlich stärker *zerstäubt* als bei Zimmertemperatur, vgl. Mitteilung III. Dieses Verhalten des Thoriums, ebenso das Zerrieseln des Präparats d), ist wohl in der Herstellungsweise der Präparate begründet und weist darauf hin, daß das Material nur unvollkommen gesintert gewesen sein dürfte.

Ein Einfluß von Stromänderungen auf die Energieverteilung im *Spektrum* der blauen Leuchterscheinung konnte nicht beobachtet werden, solange das Präparat kein Temperaturleuchten aufwies. In Fig. 8 sind zwei Mikrophotometerkurven wiedergegeben, welche mit Hilfe von Glasoptik und *panchromatischen* Platten erhalten sind. Bei der unteren Kurve war *nur die blaue Leuchterscheinung* am Thorium erkennbar, während bei der oberen Aufnahme die Thoriumscheibe durch Kathodenstrahlbombardement *auf etwa 900° C erhitzt* war (Betriebsbedingungen: 23 kV_{max}, 2 bzw. 4 mA). Die untere Kurve zeigt das Kontinuum der blauen Leuchterscheinung, während die obere Kurve eine erhebliche Intensität bei großen Wellenlängen des Spektrums — entsprechend dem Verlauf der Emp-

[1]) Willi M. Cohn, Phys. ZS. **32**, 559—561, 1931; Derselbe u. C. Andresen-Kraft, ZS. f. techn. Phys., im Erscheinen.

[2]) Willi M. Cohn, Metallwirtsch. **8**, 367—371, 599—602, 623—630, 1929.

findlichkeitskurve der Platte — aufweist; *daneben tritt* bei der oberen Kurve *das Kontinuum der blauen Leuchterscheinung in gleicher Weise wie in der unteren Kurve auf.* Wird hingegen das Präparat auf andere Weise — etwa durch einen Gasbrenner — auf die gleiche Temperatur erhitzt, so ist das Maximum bei 4500 Å im Spektrum *nicht* nachweisbar. Es ist also in Fig. 8 ebenso wie in Mitteilung III das Spektrum der blauen Leuchterscheinung auch bei erhöhter Temperatur erhalten geblieben.

4. *Alterungserscheinungen.* Bei Thoriumpräparaten, welche dauernd im Vakuum verblieben, konnten irgendwelche Alterungserscheinungen nicht nachgewiesen werden — etwa eine Intensitätsabnahme der blauen Leuchterscheinung in Abhängigkeit von der Zeit oder dergleichen. Hingegen zeigte es sich, daß diejenigen Thoriumproben, welche in Luft aufbewahrt wurden, nach einiger Zeit einen schwärzlichen Überzug aufwiesen. Wurden derartige Präparate (Thoriumzylinder oder Thoriumpulver) in das Philipsrohr gebracht und mit Kathodenstrahlen bombardiert, so trat die blaue Leuchterscheinung nur noch an einzelnen Stellen der Oberfläche intensiv, im übrigen nur noch schwach auf. Nach einer Lagerung von mehreren Monaten in Luft konnte mitunter das Auftreten der blauen Leuchterscheinung überhaupt nicht mehr erhalten werden. Erst nach Abdrehen der Oberfläche der Thoriumscheibe wurde wieder die Leuchterscheinung beobachtet. Welcher Art der sich bildende Überzug auf dem Thorium war, konnte nicht festgestellt werden, zumal auch die chemische Analyse hierfür keinen Anhalt bot. Vielleicht handelt es sich um die *Bildung eines niederen Oxyds*, dessen mögliche Existenz röntgenographisch von Burgers und van Liempt[1]) nachgewiesen ist.

B. Uran. 1. *Ausgangsmaterialien.* Als Ausgangsmaterialien dienten die folgenden Präparate:

a) Stücke von etwa Erbsengröße, welche von der Firma Kahlbaum, Berlin, geliefert waren.

b) Ein großes Stück von den ungefähren äußeren Abmessungen $15 \times 10 \times 25$ mm³, zum Teil an den Außenflächen bearbeitet, welches mir durch Vermittlung von Herrn Prof. Dr. O. Hahn, Berlin-Dahlem, aus dem Besitz von Herrn Prof. Dr. O. von Baeyer, Berlin, überlassen wurde; auch an dieser Stelle möchte ich beiden Herren meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

c) Pulver amerikanischer Provenienz, welches die Bezeichnung „Pure Uranium Metal Powder" trug.

[1]) W. G. Burgers u. J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **193**, 144—160, 1930.

d) Sehr reines Uranmetall in Scheiben- und Stangenform, für welches ich Herrn Dr. Rentschler dankbar bin.

Die Materialien a) und b) waren im Lichtbogen nach Moissan u. a. hergestellt [vgl. die Bemerkungen in meiner Arbeit[1])], während über die Herstellung von Material c) keine Angaben vorlagen. a) und b) enthielten anscheinend erhebliche Mengen von Schlacken und Kohleresten — wahrscheinlich auch Carbide; sie waren mit einer fest haftenden schwarzen Schicht überzogen (außer an bearbeiteten Stellen) und wiesen zahlreiche Hohlräume auf. Material d) war in gleicher Weise wie die Proben e) des Thoriums hergestellt und zeigte eine metallisch glänzende Oberfläche.

2. *Versuchsergebnisse.* Wurden die Substanzen a), b) und c) in das Philipsrohr eingebracht und in gleicher Weise mit Kathodenstrahlen bombardiert, wie oben beim Thorium beschrieben, so ergaben sie zunächst in *keinem* Falle das Auftreten einer Leuchterscheinung. Auch nach langdauerndem Erhitzen konnte die an den Proben befindliche Oberflächenschicht nicht zerstört werden.

Dann wurde frisches Material a), welches noch nicht erhitzt war, mittels einer Säge oder Zange zerteilt, schnell in das Philipsrohr eingebracht und dort nach dem Evakuieren bei geringer Spannung und Stromstärke mit Kathodenstrahlen bombardiert. *Jetzt ergab sich an den metallisch glänzenden Bruch- bzw. Schnittstellen der Proben das Auftreten einer Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe.* Allerdings war die Intensität dieser Leuchterscheinung erheblich geringer als die der blauen Leuchterscheinung am Thorium.

Es gelang nun, auch an Material c) — unmittelbar nach Überschleifen eines Teiles der Oberfläche — das Auftreten der blauen Leuchterscheinung an der gesamten frisch bearbeiteten Stelle zu erhalten. Das pulverförmige Material c) zeigte ebenfalls — wenn es frisch war — die blaue Leuchterscheinung; hierbei wiesen zahlreiche Punkte ein intensiveres Leuchten auf als der Untergrund, welcher nur schwach mit der blauen Leuchterscheinung überzogen erschien. Bei diesen Versuchen ergab sich, daß ein Erhitzen des Uranpulvers auf nur 500 bis 600° C den Erfolg hatte, daß nach Abkühlung des Präparats und neuem Kathodenstrahlbombardement die blaue Leuchterscheinung nicht mehr auftrat. Es sei hier angemerkt, daß das frische Uranpulver eine grünlich-braune Farbe aufwies, während es nach Erhitzung bzw. längerer Lagerung an Luft schwarz erschien. Auch hier hatten sich wohl — ähnlich wie früher beim Thorium an Luft —

[1]) Willi M. Cohn, Metallwirtsch. 8, 367—371, 599—602, 623—630, 1929.

Oxyde oder dergleichen gebildet, welche die Veranlassung zu sein schienen, daß die blaue Leuchterscheinung nicht mehr zu erkennen war.

In Fig. 9 sind einige Mikrophotometerkurven von *Spektren* wiedergegeben, welche unter Verwendung von Quarzoptik (Spektrograph III) an den Uranpräparaten a) und c) erhalten sind. Infolge der geringen Intensität der blauen Leuchterscheinung am Uran wurde mit breiterem Spalt gearbeitet als unter ähnlichen Betriebsbedingungen (24 kV_{max}, 0,2 mA) am Thorium (0,3 bzw. 0,1 mm). Bei den Aufnahmen wurde das Rohr mit geringer Stromstärke betrieben, um mit Sicherheit ein Erhitzen der Präparate zu vermeiden. In der obersten, lange belichteten Kurve der Fig. 9 erscheinen jetzt einige Quecksilberlinien und die negative und

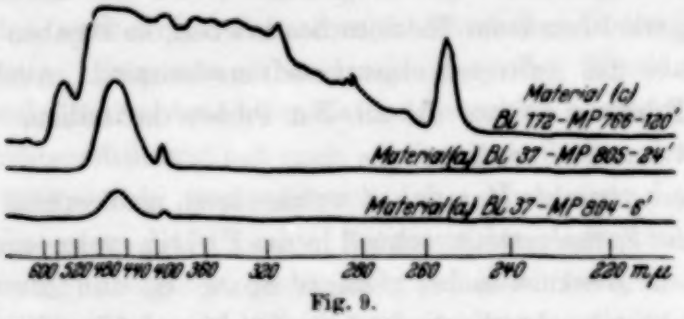


Fig. 9.
Mikrophotometerkurven für Uran, blaue Leuchterscheinung. Quarzoptik.

zweite positive Gruppe der Stickstoffbanden in erheblicher Intensität in den Spektren. Im übrigen erkennt man auch in Fig. 9 das Auftreten eines *kontinuierlichen Spektrums*, welches bei 4500 Å ein Intensitätsmaximum besitzt. Das Kontinuum erstreckt sich bei den langzeitig belichteten Aufnahmen von etwa 6400 bis 2400 Å.

C. Polonium. Durch Herrn Dr. Erbacher vom Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, welchem ich auch an dieser Stelle verbindlichst danken möchte, wurde mir eine Probe Polonium zur Verfügung gestellt. Auf der Kupferantikathode des Philipsrohres (Fig. 1) wurde eine Spur Polonium durch Verdampfen einer salzsauren Lösung niedergeschlagen; die Menge des (bräunlichen) Niederschlags von 5,5 mm Durchmesser entsprach nach Angabe von Herrn Dr. Erbacher $^1/_{100}$ mg Radiumäquivalent.

Etwa zwei Stunden nach dem Niederschlagen wurde dann das Präparat im Philipsrohr mit Hilfe von Kathodenstrahlbombardement untersucht. Hierbei ergab sich das Auftreten einer *Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe*, welche weniger intensiv war als die am Thorium. Sie trat besonders stark am Rande des Poloniums auf der Antikathode auf, während

das übrige Präparat nur schwächer von ihr überzogen schien (Betriebsbedingungen des Rohres: 24 kV_{max}, 0,2 mA).

Mikrophotometrisch war die blaue Leuchterscheinung hier nur schwer zu erfassen, da sich zumeist nur zwei sehr schmale Streifen in den Spektren ergaben, welche eine genügende Intensität aufwiesen (sie rührten von dem heller leuchtenden Kreis an der Anode her), während das übrige Spektrum nur sehr schwach war. Aus mehreren Aufnahmen verschieden langer Belichtungsdauer wurde als Lage des *Intensitätsmaximums* des auftretenden Kontinuums der Wert 4500 Å ermittelt; das Spektrum wurde von etwa 6100 bis 2700 Å erhalten.

Weiterhin wurde gefunden, daß sich die Oberfläche des Poloniums im Laufe weniger Stunden veränderte — sei es infolge einer Oxydation oder sei es infolge Bildung eines Überzugs über die Poloniumschicht und daß anscheinend eine *Diffusion* der Substanz in die Unterlage erfolgt war [vgl. hierzu auch den Handbuchartikel von St. Meyer[1])].

D. Nicht radioaktive Elemente. Das Auftreten der blauen Leuchterscheinung am Thorium, welches in der vierten Spalte des periodischen Systems steht, und an Polonium und Uran, welche der sechsten Spalte angehören, gab Veranlassung, einige weitere Elemente der vierten und sechsten Spalte zu untersuchen, von welchen chemisch reine Proben beschafft wurden.

Aus der vierten Spalte wurden auf der Antikathode des Philipsrohres unter genau den gleichen Bedingungen wie Thorium usw. untersucht: *Kohlenstoff*, *Zinn* und *Blei*, aus der sechsten Spalte *Molybdän* und *Wolfram*. Fernerhin wurde auch Kupfer allein untersucht, welches als Unterlage bei den Versuchen mit Thorium usw. diente.

Von den genannten Elementen wurden Spektralaufnahmen [je mehrere Aufnahmen mit verschieden langer Belichtungsdauer mit Quarz- und Glasoptik (Spektrographen III und I)] unter den folgenden Bedingungen hergestellt:

1. im kalten Zustand,

2. bei Erhitzung auf etwa 700° C, soweit dieses möglich war, sonst bei einer Temperatur, welche nur wenig unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden Materials lag.

Hierbei wurde von der Erwägung ausgegangen, daß — selbst wenn keine Leuchterscheinung visuell erkannt werden konnte — immerhin die

[1]) St. Meyer, Die radioaktiven Stoffe, Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. XXII, 222—277, 1926.

Möglichkeit bestand, daß die Elemente im Ultravioletten eine Emission besitzen, welche mit Quarzoptik erfaßt werden kann.

Sämtliche untersuchten *Elemente* ergaben bei Betrieb des Philipsrohres mit 23 kV_{max} und 2 mA und bei etwa 10^{-3} mm Hg-Druck — entsprechend den Bedingungen bei der Untersuchung von Thorium — im kalten Zustand *keine* Anzeichen des Auftretens einer *Leuchterscheinung*. Auch *spektrographisch* wurde in *keinem* Fall bei kaltem Betrieb ein Spektrum erhalten, welches außer einigen Quecksilberlinien und der negativen und zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden irgendwelche weitere Linien oder Banden oder ein Kontinuum enthielt. Auch bei Variierung von Spannung und Stromstärke trat keine Leuchterscheinung auf.

Bei Steigerung der Temperatur wurden spektrographisch neben dem Temperaturspektrum und den obigen Linien und Banden *in keinem Falle*

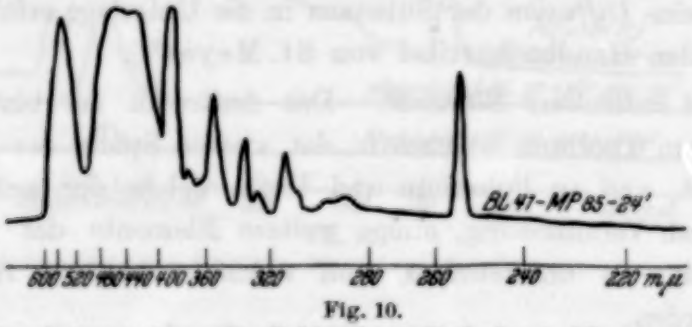


Fig. 10.
Mikrophotometerkurve für Kohle, durch Kathodenstrahlbombardement auf etwa 700° C erhitzt. Quarzoptik.

Anzeichen für das Auftreten eines *Kontinuums* wie bei Thorium, Uran und Polonium bzw. wie bei Spitzenkathoden bei anderen Elementen erhalten. Als Beispiel für die Ergebnisse und die Art der erhaltenen Spektren ist in Fig. 10 eine Mikrophotometerkurve für ein Spektrum wiedergegeben, welches an einem *Kohle*zylinder bei einer Temperatur von etwa 700° C erhalten ist. Man erkennt hier neben dem Temperaturspektrum bei langen Wellen die oben erwähnten Linien und Banden. Von der Wiedergabe weiterer Spektren kann abgesehen werden, da diese nur immer wieder das gleiche Bild wie Fig. 10 zeigten bzw. — im kalten Zustand — nur die Linien und Banden aufwiesen, welche auf den Gasgehalt des Rohres zurückzuführen sind.

IV. Schwellenwert für das Auftreten der blauen Leuchterscheinung.

Durch Versuche am Philipsrohr wurde festgestellt, daß es nicht möglich ist, die blaue Leuchterscheinung bei einer Spannung von weniger als 7,8 kV_{eff} (Stromstärke minimal 0,2 mA) am Thorium hervorzurufen. Zur Kontrolle dieses „unteren Schwellenwertes" wurde eine Apparatur gebaut,

deren Lichtbild in Fig. 11 wiedergegeben ist und welche ein Arbeiten *mit definierten Elektronengeschwindigkeiten* im Hochvakuum gestattet: Ein von einer „Elektronenblende" (*a*) umgebener Glühdraht dient als Elektronenquelle. Durch die Blende (*b*) wird ein paralleles Elektronenbündel ausgesondert, welches mit Hilfe zweier Elektromagnete (*c*) mit Eisenkern und großen Polschuhen um 90° abgelenkt und homogenisiert wird (in der Figur ist ein Elektromagnet entfernt). Die Elektronen, welche eine bestimmte Geschwindigkeit besitzen, gehen nunmehr durch die Blende (*d*)

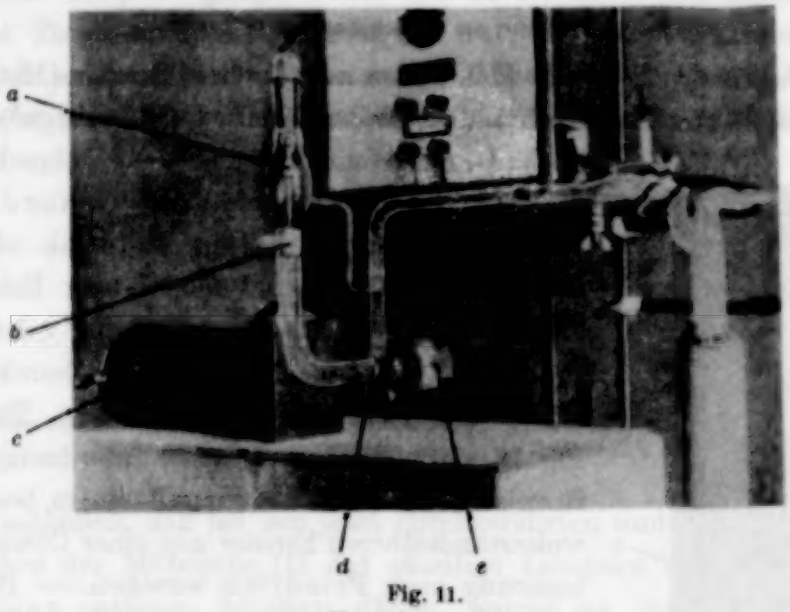


Fig. 11.
Magnetapparatur.
a = Elektronenquelle. *b* = Blende. *c* = Elektromagnet (eine Spule entfernt).
d = Blende. *e* = Thoriumscheibe.

hindurch und fallen auf das Thoriumpräparat (*e*), an welchem das Auftreten von Leuchterscheinungen visuell oder spektrographisch (Quarzglasfenster) verfolgt werden kann.

Die Apparatur lag — unter Zwischenschalten einer Quecksilberfalle — an einer Quecksilberdiffusions- und einer rotierenden Ölpumpe. Es wurde in der Weise gearbeitet, daß eine bestimmte Spannung an das Rohr gelegt und das Magnetfed derart einreguliert wurde, daß der Elektronenstrahl auf das Thoriumpräparat fiel. Zur Messung des Magnetfeldes dienten Wismutspiralen, welche von Hartmann und Braun, Frankfurt a. M., geeicht wurden, die Widerstandsmessung erfolgte in Wheatstonescher Brückenschaltung.

Die mit dieser Apparatur gefundenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der oben bestimmten Größe des Schwellenwertes für das

Auftreten der blauen Leuchterscheinung am Thorium. Weiterhin zeigte es sich, daß hier — ebenso wie bei den früheren Versuchen — auch bei der niedrigsten Spannung das *gesamte Spektrum* der blauen Leuchterscheinung (und nicht etwa nur ein bestimmter Wellenlängenbereich) auftritt. Bei Spannungsänderungen in der Nähe des Schwellenwertes für das Auftreten der blauen Leuchterscheinung ergab sich, daß *das Spektrum im ganzen reagiert* — ein Befund, welcher darauf schließen läßt, daß die Emission des Spektrums einem einzigen Elementarakt zuzuschreiben ist.

V. Versuche in Gegenwart von Luft.

A. Thorium. Wurde eine Scheibe aus metallischem Thorium [Material a) oder e)] etwa unter ein *Kathodenstrahlrohr* der Bauart von Coolidge[1]) — vgl. auch Lenard und Becker[2]) — gebracht, bei welchem aus einem gekühlten Lenardfenster Kathodenstrahlen austreten, so ergab sich bei minimal 120 kV_{max} und 0,9 mA am Rohr (betrieben mit Greinacherschaltung oder einer Stabilivoltanlage) das Auftreten der charakteristischen *blauen Leuchterscheinung* am Thorium. Fig. 12 zeigt ein Lichtbild der Anordnung. Das zumeist benutzte Rohr war mit einem besonders widerstandsfähigen Fenster aus einer Chromeisenlegierung nach Friedrich versehen. — Bei den Versuchen war es sehr wohl möglich, die blaue Leuchterscheinung am Thorium und das Leuchten der Luft vor dem Fenster des Kathodenstrahlrohres, welches eine mehr rötlich-violette Farbe aufwies, visuell voneinander zu unterscheiden, aber auch spektrographisch gelang dieses: In Fig. 13 sind zwei Mikrophotometerkurven von Spektren bei den obigen Betriebsbedingungen des Rohres wiedergegeben; die untere Kurve zeigt eine Leeraufnahme des *Leuchtens der Luft*, die obere eine Aufnahme der Leuchterscheinung am Thorium vor dem Kathodenstrahlrohr. Die auftretenden Banden werden als die negative und die zweite

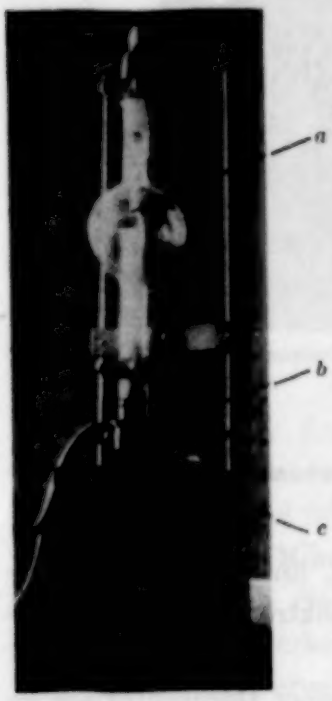


Fig. 12.
Kathodenstrahlrohr der Bauart Coolidge mit Lenardfenster nach Friedrich.
a = Elektronenquelle.
b = Halter für das Lenardfenster.
c = Präparat.

[1]) W. D. Coolidge, Science **62**, 441—442, 1925.
[2]) P. Lenard u. A. Becker, Kathodenstrahlen. Handb. d. Experimentalphys. **14**, 1—432, 1927.

positive Gruppe der Stickstoffbanden gedeutet (vgl. Tabelle 3); daneben ist in der oberen Kurvedas Kontinuum der blauen Leuchterscheinung mit einem Intensitätsmaximum bei 4500 Å zu erkennen.

In dieser und der vorhergehenden Mitteilung ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß bei Kathodenstrahlbombardement die blaue Leuchterscheinung am Thorium *auf allen Seiten* der Probekörper beobachtet wird. Auch bei den Versuchen mit dem Kathodenstrahlrohr ergab sich die gleiche Erscheinung. Wurde nun unter das Kathodenstrahlrohr eine große *Bleiplatte* gelegt, welche nur in der Mitte eine kleine Öffnung für das Thoriumpräparat aufwies, so trat die blaue Leuchterscheinung *nur* noch an der Thoriumfläche auf, welche direkt gegen das Kathodenstrahlrohr gerichtet war. Die übrigen Flächen blieben dunkel. Hieraus

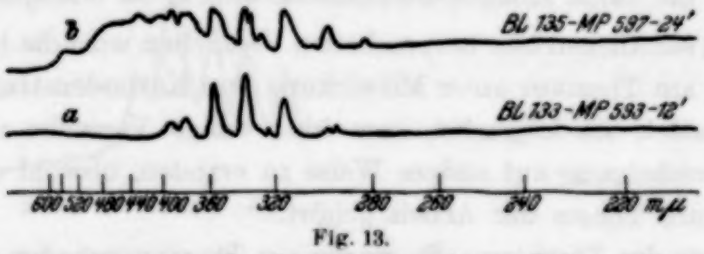


Fig. 13.
Mikrophotometerkurven der Leuchterscheinung (*a*) von Luft und (*b*) am Thorium bei Kathodenstrahlrohrbetrieb. Quarzoptik.

ist zu schließen, daß bei den jetzt durchgeführten und den Hochvakuumversuchen der Mitteilung III das allseitige Leuchten am Thorium durch Elektronen zustande kommen dürfte, welche an den Glaswänden der Rohre bzw. an Gasresten oder Luftmolekülen gestreut oder reflektiert werden.

Durch Einschalten verschieden starker *Aluminiumfolien* zwischen Lenardfenster und Thoriumpräparat wurde auch hier bestimmt, bei welchem *Schwellenwert* das Auftreten der blauen Leuchterscheinung am Thorium erfolgt; die erhaltenen Werte stimmen mit den früher gefundenen gut überein.

B. Uran. Bei Versuchen mit dem Kathodenstrahlrohr der Fig. 12 war es *nicht* möglich, an den Uranpräparaten a), b) und c) die blaue Leuchterscheinung in Luft zu beobachten — ein Befund, welcher auf die geringe Intensität, mit welcher sie bei diesen Präparaten auftritt, zurückzuführen ist. Hingegen wurde die blaue Leuchterscheinung in *erheblicher Intensität* an Material d) bei 160 kV_{max} und 0,1 mA erhalten. Für Überlassung des bei den letzterwähnten Versuchen benutzten Kathodenstrahlrohres (Bauart Westinghouse) bin ich Herrn Dr. C. T. Ulrey, Bloomfield (N. J.), zu be-

sonderem Dank verpflichtet, desgleichen Herrn Dr. C. M. Slack, Bloomfield (N. J.), für Hilfe bei den Versuchen.

C. Polonium. Es gelang nicht, die blaue Leuchterscheinung an Polonium unter einem Hochvoltkathodenstrahlrohr nach Fig. 12 nachzuweisen, vermutlich ebenfalls infolge der verhältnismäßig geringen Intensität, mit welcher sie an diesem Präparat erhalten wird.

D. Nicht radioaktive Elemente. Bei Kathodenstrahlbombardement der untersuchten nicht radioaktiven Elemente in Luft konnte in keinem Falle das Auftreten einer Leuchterscheinung (außer dem Gasleuchten) beobachtet werden.

VI. Versuche, die Leuchterscheinung am Thorium auf anderem Wege als durch Kathodenstrahlbombardement zu erzeugen.

Bei den sämtlichen hier besprochenen Versuchen wird die blaue Leuchterscheinung am Thorium unter Mitwirkung von Kathodenstrahlen erzeugt. Es sei gestattet, im folgenden kurz über einige Versuche zu berichten, die Leuchterscheinung auf andere Weise zu erzielen, obwohl dieses eigentlich nicht zum Thema der Arbeit gehört.

Erhitzung des Thoriums. Es wurde ein Thoriumzylinder des Stangenmaterials a) auf verschieden hohe Temperaturen mittels eines *elektrischen Ofens* erhitzt; hierbei war keine Leuchterscheinung (außer dem Temperaturleuchten, vgl. oben) erkennbar.

Versuche, welche in direkter Berührung mit einem *Bunsenbrenner* — und zwar sowohl dem inneren Flammenkegel, als auch dem äußeren Mantel der Flamme — durchgeführt wurden, hatten ebenfalls nur negativen Erfolg. Dieses Ergebnis war nach Versuchen, über welche Lax und Pirani[1]) auf S. 46 u. f. berichten, nicht vorherzusehen: Es hatte sich danach gezeigt, daß bei Erhitzung von *Thoriumoxyd* mit Hilfe des Innenkegels einer Wasserstofflamme oder eines Bunsenbrenners ein „intensives blaues Leuchten kleiner hervorragender Spitzen" auftritt. Ich nahm nun zunächst an, daß vielleicht bei den Versuchen, welche von Lax und Pirani beschrieben werden, metallisches Thorium durch Reduktion des Thoroxyds erhalten war und daß an diesem die blaue Leuchterscheinung auftrat.

Das negative Resultat meiner Versuche mit metallischem Thorium weist jedoch darauf hin, daß es sich bei den Flammenversuchen von Lax und Pirani doch um eine andere Erscheinung, als bei Kathodenstrahl-

[1]) E. Lax u. M. Pirani, Lichtstrahlung der zur Erzeugung künstlichen Lichtes benutzten festen Körper. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) XIX, 27—49, 1928.

bombardement beobachtet, handeln dürfte. — Dafür spricht auch die von Nichols[1]) entwickelte Theorie, nach welcher mit den meisten Luminiszenzerscheinungen zunächst eine Reduktion der Bestandteile des Präparats, dann eine Oxydation verbunden ist: Bei Lax und Pirani dürfte nach der Reduktion des ThO_2 durch die Flammeneinwirkung (Vorhandensein von aktivem Wasserstoff) eine *sofortige* Reoxydation durch freien Sauerstoff erfolgt sein, welche bei meinen Versuchen im allgemeinen nicht beobachtet wird.

Bestrahlung mit Röntgenstrahlen hatte beim Thorium einen negativen Erfolg.

Bestrahlung mit kurzwelligem Licht, welche mit Hilfe von ultraviolettreichen *Aluminium-* oder *Magnesiumfunken* [Funkenstrecke nach Boas[2])]

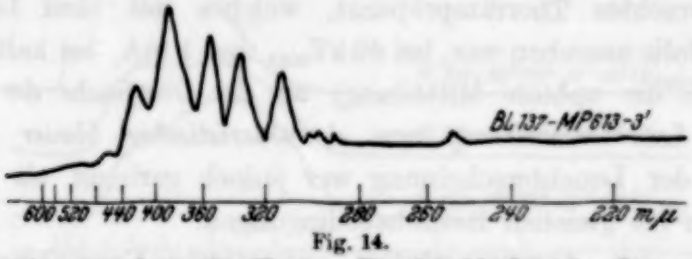


Fig. 14.
Mikrophotometerkurve für Thorium, Kanalstrahlenbetrieb. Quarzoptik.

erfolgte, hatte ebenfalls nur ein negatives Resultat, desgleichen die Verwendung einer *Quarz-Quecksilberlampe*.

Versuche mit Kanalstrahlen. In Fig. 14 ist eine Mikrophotometerkurve für ein Spektrum wiedergegeben, welches bei Bombardement von Thorium mit Kanalstrahlen von 9800 $Volt_{eff}$ Geschwindigkeit erhalten wurde (nähere Angaben über das benutzte Rohr usw. sind in einer folgenden Mitteilung enthalten). Es wurden nur Stickstoffbanden erhalten, welche mit den in Tabelle 3 gegebenen Wellenlängenwerten übereinstimmen und welche von der Eigenemission der Kanalstrahlen herrühren. Visuell und spektrographisch ergab sich bei diesen Versuchen (bei verschiedenen Kanalstrahlgeschwindigkeiten) in *keinem* Falle das Auftreten der blauen Leuchterscheinung am Thorium.

VII. Versuche zur Trennung der blauen Leuchterscheinung von der Oberfläche des Thoriums.

Weiterhin wurde untersucht, ob es möglich ist, die blaue Leuchterscheinung von der Oberfläche des Thoriums zu trennen. Zu diesem Zweck

[1]) E. L. Nichols, Journ. Opt. Soc. Amer. **20**, 106—114, 1930.
[2]) H. Boas, ZS. f. Phys. **60**, 690—701, 1930.

wurden Aluminiumfolien verwendet, welche nur eine Stärke von einigen μ aufwiesen (verwendet für Elektroskope) und welche nach Elektroskopmessungen für α-Strahlen durchlässig waren.

Das Thorium wurde — mit Rücksicht auf fast immer vorhandene Löcher in der Folie — in drei Lagen dünner Folie eingehüllt. Versuche im Philipsrohr in der bisherigen Anordnung ließen sich nicht durchführen, da die dünnen Folien schnell erhitzt und zerstört wurden.

Jetzt wurde das *Philipsrohr als Kathodenstrahlrohr* betrieben: An Stelle der Aluminiumhohlkathode wurde ein Glühdraht, an Stelle der Kupferantikathode ein Lenardfenster eingebaut (Näheres in der folgenden Mitteilung). Traten die Kathodenstrahlen nun in ein mäßiges Vakuum (Größenordnung 10^{-2} mm Hg) aus, so zeigte ein vor das Lenardfenster gebrachtes Thoriumpräparat, welches mit drei Lagen dünner Aluminiumfolie umgeben war, bei 46 kV_{max} und 1 mA, bei kaltem Lenardfenster (vgl. die spätere Mitteilung) *an der Oberfläche der Aluminiumfolien die Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe.* Die Intensität der Leuchterscheinung war jedoch geringer als am Thorium ohne Folien bei gleichen Betriebsbedingungen.

Die an den Aluminiumfolien auftretende *blaue Leuchterscheinung wies deutlich die Form der darunter befindlichen Thoriumpräparate* (Scheibe, Ringe verschieden großer Bohrung) *auf.* Bei Verwendung stärkerer Folien, welche nach Elektroskopmessungen nicht für α-Strahlung durchlässig waren, zeigte sich nicht die Leuchterscheinung.

Wurde ein mit Aluminiumfolien wie oben umhülltes Thoriumpräparat vor das Lenardfenster des *Kathodenstrahlrohres* der Fig. 12 gebracht, so konnte in Luft das Auftreten der blauen Leuchterscheinung unter den obigen Anregungsbedingungen (120 kV_{max}, 0,9 mA) *nicht* beobachtet werden. — Herr Prof. Dr. Ramsauer, Berlin-Reinickendorf, war nun so freundlich, mir die Benutzung eines ähnlich gebauten Kathodenstrahlrohres zu gestatten; ich möchte ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danken, desgleichen Herrn Dr. Rupp, Berlin-Reinickendorf, für Hilfe bei den Versuchen. Bei diesem Rohr erschien bei 130 kV_{max} und 0,8 mA auch *an der Oberfläche der Aluminiumfolien die blaue Leuchterscheinung.* — Das verschiedene Ergebnis der Folienversuche mit den beiden Hochvolt-Kathodenstrahlrohren dürfte einerseits in der verschieden hohen Spannung seine Erklärung finden, andererseits darin, daß — wie oben erwähnt — das Rohr der Fig. 12 mit einem besonders starken Lenardfenster ausgerüstet ist, in welchem die Elektronen stärker gestreut werden, als in den üblichen dünnen Aluminium- oder Nickelfenstern.

VIII. Violette Leuchterscheinung.

Steigert man die Spannung am Philipsrohr — Anordnung nach Figg. 1 bis 3 — über den Wert von 23 kV_{max} hinaus, ohne dabei die Stromstärke zu erhöhen (Härteregulierung mittels des Nadelventils), so beobachtet man folgendes: Mit wachsender Spannung verschwindet die blaue Leuchterscheinung am Thorium — zunächst nur an einzelnen Stellen der Oberfläche — und es tritt an ihrer Stelle eine *Leuchterscheinung von violetter Farbe* am Thorium auf, welche schließlich bei 58 kV_{max} die ganze Thoriumscheibe überzieht.

In Fig. 15 sind Mikrophotometerkurven von Spektren dargestellt, welche bei verschiedenen Spannungen unter Verwendung von Thorium

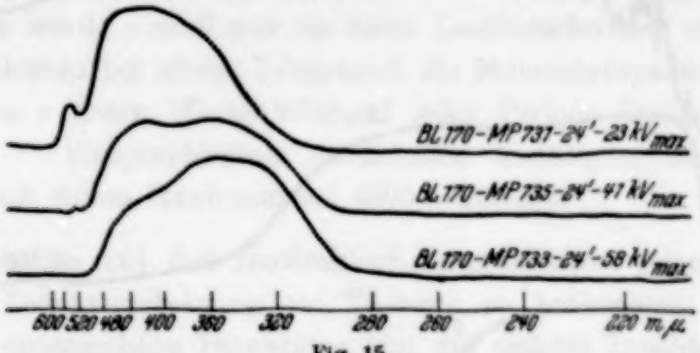


Fig. 15.
Mikrophotometerkurven für Thorium, Übergang von der blauen zu der violetten Leuchterscheinung. Quarzoptik.

als Anode aufgenommen sind. Die Stromstärke betrug bei allen drei Aufnahmen 0,1 mA; die oberste Kurve ist bei 23 kV_{max} aufgenommen, sie zeigt ein Kontinuum und ein Intensitätsmaximum bei 4500 Å. Die zweite Kurve der Fig. 15 wurde bei 41 kV_{max} erhalten; *hier zeigt sich nun neben dem Maximum bei 4500 ein weiteres Maximum in der Kurve bei 3600 Å.* In der untersten Kurve der Fig. 15 endlich, welche bei 58 kV_{max} erhalten ist, ergibt sich nur das Maximum bei 3600 Å, während das vorher bei 4500 Å auftretende Maximum noch durch eine geringe Unstetigkeit im Kurvenverlauf angedeutet ist. Gleichzeitig verschiebt sich die kurzwellige Begrenzung des Spektrums bei den beiden unteren Kurven weiter ins Ultraviolett bei gleicher Belichtungszeit wie bei der obersten Kurve.

Zahlreiche weitere Spektren, welche innerhalb des hier zur Verfügung stehenden Spannungsbereiches mit wechselnden Spannungen und Stromstärken aufgenommen wurden, ergaben das Auftreten der Maxima bei 4500 bzw. 3600 Å allein oder gleichzeitig[1]). Trotz sorgfältiger und häufig

[1]) Es sei angemerkt, daß die Stickstoffbande bei 3577 und das Maximum bei 3600 Å hierbei eindeutig durch den Verlauf der Photometerkurven auseinandergehalten werden konnten.

wiederholter Versuche *gelang es jedoch in keinem Falle*, weitere, scharf ausgeprägte Maxima zwischen 4500 und 3600 oder Maxima bei weniger als 3600 bzw. mehr als 4500 Å zu erhalten.

Bei Betrieb des Philipsrohres mit einem *Funkeninduktor* von maximal 4,5 cm Schlagweite konnten — je nach Einstellung der Härte des Rohres bzw. der Schlagweite des Induktors — entweder *die blaue oder die violette Leuchterscheinung* mit entsprechendem Spektrum am Thorium erhalten werden. Weitere Maxima bei kleineren Wellenlängen als 3600 Å ließen sich auch bei hartem Ionenrohr und 4,5 cm Schlagweite nicht finden,

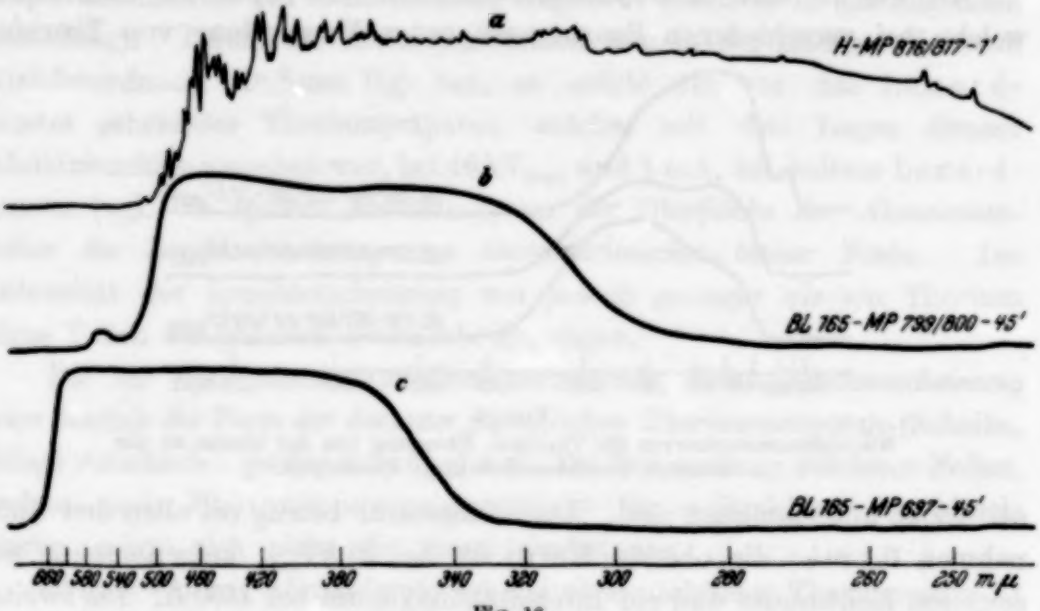


Fig. 16.
Mikrophotometerkurven für
(*a*) kontinuierliches Wasserstoffspektrum; (*b*) Thorium, Übergang von der blauen zu der violetten Leuchterscheinung, Hochvakuum, Anordnung Spitze/Thoriumzylinder; (*c*) Temperaturstrahler (Bandlampe) bei 1280° K. Quarzoptik.

wenn mit dem großen Universalspektrographen von Schmidt und Haensch in verschiedener Einstellung (Spektrograph V der Mitteilung I) gearbeitet wurde.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde nun versucht, auch im *Hochvakuum* die violette Leuchterscheinung am Thorium zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde ein Rohr der Anordnung *Spitze/Thoriumzylinder* (Mitteilung III) bei höheren Spannungen als ursprünglich betrieben. Fig. 16 zeigt als Kurve (*b*) die Photometerkurve einer Spektralaufnahme, welche bei 53 kV_{eff} und 0,5 mA erhalten wurde; diese Aufnahme wurde durch Einschalten einer Zylinderlinse in den Strahlengang und unter Verwendung des Spektrographen IV aufgenommen. Herrn Dr. Schüler vom

Einsteininstitut, Potsdam, möchte ich auch an dieser Stelle für freundliche Hilfe bei der Aufnahme verbindlichst danken.

In Fig. 16, Kurve (*b*) ergeben sich in ähnlicher Weise wie bei der mittleren Kurve der Fig. 15 *zwei Maxima* — bei 4500 und 3600 Å. Auch hier sind weitere Maxima nicht erkennbar (außer dem bei 5600 Å, welches durch die Sensibilisierungslücke der Platte herauskommt). — Eine Diskussion der beiden anderen Kurven der Fig. 16 folgt weiter unten.

Wurde ein abgeschmolzenes Rohr der Anordnung Thoriumzylinder/Draht mit einem *Hochfrequenzapparat* nach du Prel[1]) betrieben — Löschfunkenstrecke, 30000 Per./sec, Teslatransformator, 45 kV Effektivspannung, 0,1 mA —, so wurde visuell nur die *blaue Leuchterscheinung* am Thorium beobachtet, obwohl bei dieser Betriebsart die Momentanspannungen auch alle möglichen anderen Werte während jeder Periode kurzzeitig durchlaufen. Die spektrographischen Aufnahmen bestätigen, daß nur das Kontinuum mit einem Maximum bei 4500 Å auftritt.

Bei Versuchen mit den *Hochvoltkathodenstrahlrohren* gelang es nicht, die violette Leuchterscheinung am Thorium zu beobachten. Auch an den übrigen untersuchten Präparaten trat die violette Leuchterscheinung weder im Philipsrohr, noch bei Versuchen mit dem Kathodenstrahlrohr auf.

IX. Polarisation.

Die Vornahme von Polarisationsbestimmungen erfolgte in gleicher Weise wie früher angegeben. Bei den Versuchen, welche zum Auftreten der blauen bzw. der violetten Leuchterscheinung führten, ergaben sich weder im Philipsrohr noch bei Verwendung eines Hochvoltkathodenstrahlrohres Anzeichen für eine Polarisation der Leuchterscheinungen (visuell und photographisch ermittelt).

X. Röntgenstrahlung.

Bei allen Versuchen, bei welchen feste Oberflächen mit Kathodenstrahlen bombardiert wurden, ergab sich Röntgenstrahlung. Trat an den Antikathoden die blaue bzw. die violette Leuchterscheinung auf, so wies die Röntgenstrahlung auch hier *härtere Komponenten* auf, als der angelegten Spannung entsprach.

---

[1]) G. du Prel, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **36**, 391—393, 1927.

XI. Qualitativer Vergleich des Spektrums der blauen Leuchterscheinung mit dem Wasserstoffkontinuum.

In Fig. 16 sind neben der Mikrophotometerkurve (*b*) für die am Thorium beobachtete Leuchterscheinung noch je eine Mikrophotometerkurve für ein kontinuierliches Wasserstoffspektrum (*a*) und für einen Temperaturstrahler (*c*) wiedergegeben. Die Aufnahme des Wasserstoffkontinuums erfolgte mittels eines Rohres mit *Hohlkathode* nach Schüler[1]) bei einer Minute Belichtungsdauer; Herrn Dr. Schüler möchte ich auch hier für freundliche Überlassung dieser Aufnahme verbindlichst danken. Als Temperaturstrahler diente eine *Wolfram-Bandlampe* mit Quarzglasfenster nach Gehlhoff[2]), welche hier bei 1280° K betrieben wurde (schwarze Temperatur). Für Bereitstellung der Bandlampe möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Pirani, Berlin, meinen besten Dank aussprechen.

Die Kurven der Fig. 16 zeigen bereits, daß die drei dargestellten Lichtquellen eine durchaus verschiedene Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum aufweisen. Die Vermutung, daß es sich beim Auftreten der blauen bzw. violetten Leuchterscheinungen am Thorium etwa um ein Freiwerden von Wasserstoff handeln könnte, welcher nur äußerst schwer restlos aus Metallen entfernt werden kann, erscheint bereits nach diesen Ergebnissen *nicht* haltbar. Bei vergleichenden Untersuchungen zwischen dem Wasserstoffkontinuum — erzeugt in einem Rohr nach Lau[3]) — und der blauen Leuchterscheinung am Thorium, über welche W. M. Cohn und C. Andresen-Kraft berichten[4]), sowie bei Verwendung eines Wasserstoffrohres nach Bay und Steiner[5]) ergab sich das gleiche Resultat.

Gegen das Vorhandensein von Wasserstoff zu Beginn der Versuche spricht ferner die Tatsache, daß sich das Spektrum der blauen Leuchterscheinung nach etwa 1000-maligem Erhitzen eines Thoriumpräparates im Hochvakuum bis auf helle Weißglut (unter dauerndem Pumpen) *nicht* änderte. Die *Farbe* des Thoriummetalls ging hierbei von Dunkelgrau in Silberweiß über.

Auch der *geringe Gasdruck* in den von mir benutzten Rohren (besonders bei Hochvakuumversuchen) dürfte die Möglichkeit des Auftretens eines Wasserstoffkontinuums ausschließen: Zwar ist es nach Stark[6]), Gehrcke

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **35**, 323—337; **36**, 639, 1926.
[2]) G. Gehlhoff, ZS. f. techn. Phys. **1**, 224—227, 1920.
[3]) E. Lau, ZS. f. Instrkde. **50**, 581—582, 1930.
[4]) Willi M. Cohn u. C. Andresen-Kraft, ZS. f. techn. Phys., im Erscheinen.
[5]) Z. Bay u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **45**, 337—342, 1927; **59**, 48—52, 1929.
[6]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 255—275, 1917.

und Lau[1]) und anderen möglich, das Wasserstoffkontinuum durch Kathodenstrahlbombardement anzuregen, doch gelingt es selbst in der elektrodenlosen Entladung nach Brasefield[2]) nicht, das Kontinuum bei einem Druck von weniger als $8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg mit einer Intensitätsverteilung aufrechtzuerhalten, welche etwa derjenigen der Fig. 16, Kurve (*a*), entspricht. [Das von Brasefield beobachtete Kontinuum bei 1 bis $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg zeigt eine ganz andere Intensitätsverteilung, so daß es ebenfalls nicht als Ursache für die blaue Leuchterscheinung in Betracht kommt — vgl. im übrigen bezüglich der Bedingungen für das Auftreten des Wasserstoffkontinuums die zusammenfassende Darstellung von Finkelnburg[3])].

Schließlich soll darauf hingewiesen werden, daß es bei sämtlichen Versuchen unter Verwendung von Kathodenstrahlbombardement und Thorium *niemals* gelang, *Linien des Thoriumspektrums* zu erhalten, mithin scheidet auch die Möglichkeit aus, das Kontinuum als *Seriengrenzkontinuum des Thoriums* aufzufassen. — Auch *als Seriengrenzkontinuum des Wasserstoffs oder des Heliums* kann das hier beobachtete Kontinuum *nicht* gelten, da es niemals gelungen ist, Wasserstoff- oder Heliumserien zu finden, als deren Fortsetzung — bzw. Überlagerung in Nähe der Seriengrenze — unser Kontinuum angesehen werden könnte. Das Auftreten von Heliumlinien ist auch deswegen wenig wahrscheinlich, weil spektrographisch die Bildung von sehr geringen Mengen Helium nur nach längerer Zeit bei hochaktiven α-Strahlern (in abgeschmolzenen Rohren) nachgewiesen werden kann. — Auch die *große Ausdehnung* des Kontinuums der blauen bzw. der violetten Leuchterscheinung über mehr als 4000 Å spricht gegen die Auffassung als Seriengrenzkontinuum.

XII. Energieverteilung im kontinuierlichen Spektrum der Leuchterscheinungen am Thorium.

A. Blaue Leuchterscheinung. Zur Ermittlung der Energieverteilung im Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium unter definierten Anregungsbedingungen wurde ein Thoriumrohr mit einem Temperaturstrahler verglichen, für welchen die Größe der Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge bekannt war. Als Temperaturstrahler diente die oben erwähnte *Wolfram-Bandlampe* mit Quarzglasfenster, welche von einer Akkumulatorenbatterie großer

[1]) E. Gehrcke u. E. Lau, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., phys.-mat. Kl. 1922, 453—458; 1923, 242—252.

[2]) C. J. Brasefield, Phys. Rev. **33**, 925—931, 1929.

[3]) W. Finkelnburg, Phys. ZS. **31**, 1—25, 1930.

Kapazität gespeist wurde (Betriebsspannung 8 Volt). Die Anregung der blauen Leuchterscheinung am Thorium fand zunächst in einem Rohr der Anordnung Thoriumzylinder/Spitze im Hochvakuum statt, die Spektren wurden mit dem Hilger-Quarzspektrographen (Spektrograph IV der Mitteilung I) aufgenommen. Bei diesen Versuchen wurde ich freundlichst von Herrn Dr. Schüler, Einsteininstitut, Potsdam, unterstützt; auch an dieser Stelle möchte ich ihm verbindlichst danken.

Die weiteren Versuche fanden unter Verwendung eines Philipsrohres nach den Figg. 1 bis 3 statt, welches mit 25 kV_{max} und 0,2 mA betrieben wurde; die Dauer der Aufnahmen erstreckte sich von 10 bis 120 Minuten. Es wurde mit dem Spektrographen III gearbeitet; das Spektrum der blauen Leuchterscheinung zeigt nach Mikrophotometeraufnahmen entsprechenden Kurvenverlauf wie in Fig. 6. Bei allen Versuchen wurde sorgfältig darauf geachtet, daß das Thoriumpräparat kein Temperaturleuchten aufwies (daher auch die geringe Stromstärke bei den Versuchen).

Bei den Vergleichsaufnahmen wurde die Bandlampe in der Spaltebene der Spektrographen derart abgebildet, daß das Spektrum auf der ganzen Spalthöhe gleiche Intensität für eine bestimmte Wellenlänge aufwies (ermittelt durch Photometrieren senkrecht zur Dispersionsrichtung teils auf visuellem Wege mit Hilfe des Hartmann-, teils auf photographischem Wege mit Hilfe des Goos-Koch-Mikrophotometers). Dann wurde ein rotierender Sektor in den Strahlengang eingeschaltet, welcher zur Abblendung der (konstant gehaltenen) Lichtquelle in bekannter Weise diente; derartige Intensitätsmarken wurden auf sämtlichen für diese Untersuchungen benutzten Platten angebracht.

Um den Vergleich der Energieverteilung in einem möglichst großen Wellenlängenbereich durchführen zu können, erwies es sich als notwendig, die Intensitätsskalen *bei verschiedenen Temperaturen* der Bandlampe auf den gleichen Platten anzubringen, welche das Material für die Auswertung lieferten. Hierbei wurde, entsprechend dem bekannten photometrischen Grundgesetz, möglichst mit gleicher Schwärzung in den Spektren beider Lichtquellen auf der gleichen Platte gearbeitet. Zur Temperaturmessung des Bandes der Lampe vor und nach jeder Spektralaufnahme diente ein geeichtes Glühfadenpyrometer nach Holborn-Kurlbaum.

Bei der *Auswertung der Spektren* wurden in bekannter Weise zunächst *Schwärzungskurven* (meist in Abständen von je 100 Å) aufgestellt. Es wurde nach Möglichkeit nur im geradlinigen Teil der Schwärzungskurven gearbeitet, außerdem wurde möglichst jeder Punkt der Energiekurve aus mehreren Spektralaufnahmen bestimmt. Die Konstanz des re-

gistrierenden Mikrophotometers wurde vor und nach den Messungen jeweils kontrolliert.

Die Ableitung der Kurve der Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die blaue Leuchterscheinung erfolgte weiterhin unter Beachtung der Korrekturen für die Dispersion der Spektrographen und die Farbtemperatur des Wolframs. Eine Reduktion auf unendlich schmalen Spalt erfolgte nicht [vgl. hierzu von Klüber[1])], auch die Schwächung im Strahlengang durch die Quarzglasfenster wurde nicht berücksichtigt, da bei beiden Lichtquellen Quarzglasfenster etwa gleicher Stärke zur Anwendung gelangten.

Für die Berechnung der Strahlungsintensität wurde das Plancksche Gesetz

$$E_{\lambda T} = \frac{2c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

zugrunde gelegt mit den Konstanten $c_1 = 5{,}87 \cdot 10^{-13}$ Watt . cm² und $c_2 = 1{,}43$ cm . Grad.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse der Auswertung. Es sind für Wellenlängen zwischen 3200 und 5000 Å die Werte der *Strahlungsintensität* in Watt/cm³ für das Spektrum der blauen Leuchterscheinung am Thorium unter den obigen Betriebsbedingungen mitgeteilt. Zum Vergleich sind entsprechende Angaben für einen schwarzen Körper von 1274° K erfolgt. Fig. 17 enthält die Meßergebnisse in Kurvenform, auch hier ist zum Vergleich ein Teil der Kurve für einen schwarzen Körper von 1274° K eingezeichnet.

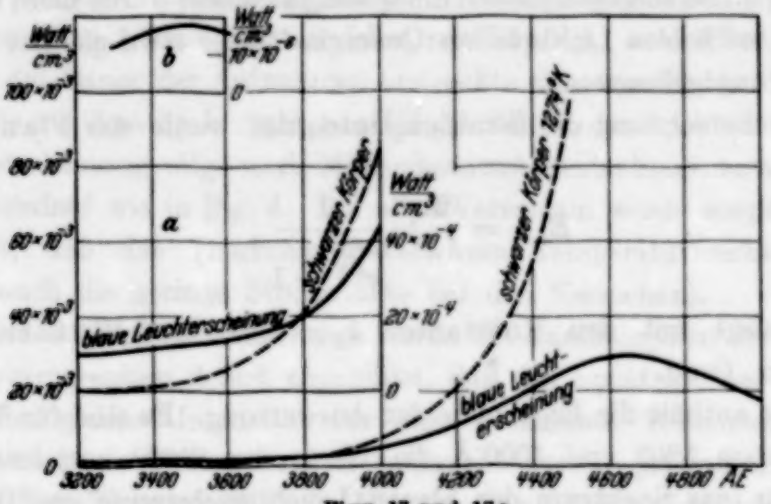
Tabelle 4. Werte der Strahlungsintensität der blauen Leuchterscheinung.

Wellenlänge Å	Blaue Leuchterscheinung am Thorium Watt/cm³	Schwarzer Körper bei 1274° K Watt/cm³
3200	$9{,}98 \cdot 10^{-4}$	$1{,}44 \cdot 10^{-5}$
3400	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$	$1{,}34 \cdot 10^{-4}$
3600	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	$5{,}59 \cdot 10^{-4}$
3800	$1{,}92 \cdot 10^{-3}$	$2{,}08 \cdot 10^{-3}$
4000	$4{,}46 \cdot 10^{-3}$	$6{,}51 \cdot 10^{-3}$
4200	$1{,}16 \cdot 10^{-2}$	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$
4400	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$	$5{,}44 \cdot 10^{-2}$
4500	$2{,}64 \cdot 10^{-2}$	$9{,}78 \cdot 10^{-2}$
4600	$2{,}90 \cdot 10^{-2}$	$1{,}45 \cdot 10^{-1}$
4650	$2{,}98 \cdot 10^{-2}$	$1{,}92 \cdot 10^{-1}$
4800	$2{,}55 \cdot 10^{-2}$	$3{,}18 \cdot 10^{-1}$
5000	$1{,}76 \cdot 10^{-2}$	$7{,}03 \cdot 10^{-1}$

[1]) H. von Klüber, ZS. f. Phys. **44**, 481—516, 1927.

In Fig. 17a sind entsprechende Kurven nochmals mit zehnfach vergrößertem Ordinatenmaßstab gegenüber der Hauptfigur eingetragen.

Tabelle 4 und Fig. 17 lassen erkennen, daß die blaue Leuchterscheinung im Kurzwelligen zwischen 3200 und 3780 Å eine *größere Strahlungsintensität* als der schwarze Körper von 1274° K aufweist. Weiterhin ist die *geringe Abnahme der Strahlungsintensität* im Thoriumspektrum mit abnehmender Wellenlänge bemerkenswert. Dieser Befund ist besonders wichtig im



Figg. 17 und 17a.
Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die blaue Leuchterscheinung am Thorium und für einen schwarzen Körper von 1274° K.

Fig. 17b.
Strahlungsintensität für die violette Leuchterscheinung.

Hinblick darauf, daß es hiernach möglich ist, das Spektrum der blauen Leuchterscheinung und ein Temperaturspektrum dadurch voneinander zu trennen, daß sich das Spektrum der blauen Leuchterscheinung weiter ins Ultraviolett erstreckt und wesentlich flacher verläuft als das eines Temperaturstrahlers (vgl. auch oben und die Mitteilungen III und IV). Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es möglich ist, *durch vermehrte Energiezufuhr die Intensität der blauen Leuchterscheinung ganz wesentlich gegenüber den hier vorliegenden Anregungsbedingungen zu steigern* und das Spektrum der Leuchterscheinung auch bei kurzzeitiger Belichtung weiter nach kurzen Wellen zu verfolgen.

Aus Fig. 17 und Tabelle 4 folgt weiterhin, daß bei Wellenlängen von mehr als 3780 Å die Kurve für den schwarzen Körper von 1274° K steil ansteigt. Die Kurve für die blaue Leuchterscheinung zeigt hingegen zunächst eine allmähliche Intensitätszunahme mit wachsender Wellenlänge, dann tritt bei 4460 Å ein Wendepunkt in der Kurve auf: es folgt verminderter Kurvenanstieg, welcher schließlich *bei 4650 Å* zu einem *Maximum* in der

Kurve mit anschließendem allmählichen Abfall führt. Die Lage dieses Maximums fällt mithin nicht mit der Lage des photographisch ermittelten Maximums zusammen. Eine quantitative Auswertung der Kurven bei Wellenlängen von > 5000 Å war infolge der erheblichen Intensitätsunterschiede beider Lichtquellen nicht mit genügender Genauigkeit durchführbar, wenn die oben angeführten Gesichtspunkte beachtet wurden.

Aus der Lage des Maximums bei 4650 Å würde man (unter Voraussetzung schwarzer Strahlung) aus dem Wienschen Verschiebungsgesetz ($\lambda_m \cdot T = 0{,}288$ cm . Grad) eine *Temperatur der blauen Leuchterscheinung* von 6200° K ableiten können. In Fig. 18 ist ein Vergleich der Emission

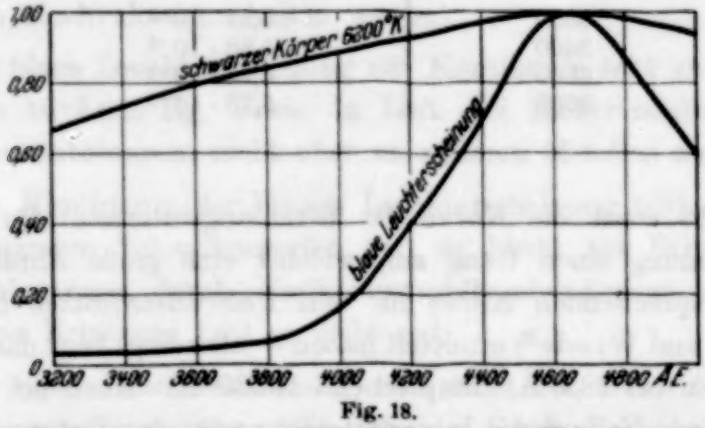


Fig. 18.
Relative Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die blaue Leuchterscheinung am Thorium und für einen schwarzen Körper von 6200° K.

der blauen Leuchterscheinung am Thorium unter den obigen Bedingungen und der eines schwarzen Körpers von 6200° K derart durchgeführt, daß die Strahlungsintensität beider Lichtquellen bei 4650 Å gleich 1 gesetzt wurde. Hierbei zeigt es sich nun, daß die Kurve für den schwarzen Körper *in der Nähe des Maximums bedeutend flacher* verläuft als die der blauen Leuchterscheinung; weiterhin ist auch hier der Anstieg der Kurve für die blaue Leuchterscheinung bei kleinen Wellenlängen bedeutend geringer als der des schwarzen Körpers. Hieraus folgt, daß *die blaue Leuchterscheinung nicht als Temperaturstrahlung* angesprochen werden kann.

B. Violette Leuchterscheinung. Die Kurve der Strahlungsintensität als Funktion der Wellenlänge wurde für die violette Leuchterscheinung in entsprechender Weise wie für die blaue Leuchterscheinung erhalten. Fig. 17b zeigt die Ergebnisse der Auswertung in der Nähe des Intensitätsmaximums (zwischen 3300 und 3600 Å), welche an einem Rohr der Anordnung Spitze/Thoriumzylinder unter den folgenden Bedingungen ermittelt wurde: 65 kV_{eff} und 0,4 mA. Es ergibt sich, daß das *Maximum* der violetten Leuchterscheinung *bei 3500 Å* auftritt — Tabelle 5 enthält

die Zahlenwerte hierzu. Es zeigt sich weiterhin, daß unter den angeführten Betriebsbedingungen die Werte der Strahlungsintensität der violetten Leuchterscheinung bedeutend geringer sind als die der blauen Leuchterscheinung. Es sei darauf hingewiesen, daß sich auch hier eine Intensitätszunahme der Leuchterscheinung mit wachsender Stromstärke ergibt.

Tabelle 5. Werte der Strahlungsintensität der violetten Leuchterscheinung.

Wellenlänge Å	Violette Leuchterscheinung am Thorium Watt/cm²
3300	$4{,}17 \cdot 10^{-5}$
3400	$5{,}66 \cdot 10^{-5}$
3500	$6{,}24 \cdot 10^{-5}$
3600	$5{,}75 \cdot 10^{-5}$

In Fig. 18 weist die Kurve der Strahlungsintensität für die blaue Leuchterscheinung einen Gang auf, welcher eine große Ähnlichkeit mit dem der entsprechenden Kurve für den *Unterwasserfunken* hat, welche Wyneken[1]) und Wrede[2]) ermittelt haben — allerdings liegt das Maximum bei Wyneken bei 2850 Å, entsprechend 10000° K. Auch bei Wyneken findet man einen Verlauf der Intensitätskurven für den Unterwasserfunken und den schwarzen Körper derart, daß der Funken in der Nähe des Maximums einen ganz wesentlich steileren Anstieg und Abfall als der schwarze Körper aufweist. — Wyneken läßt die Frage offen, ob trotz des verschiedenartigen Kurvenverlaufs der Unterwasserfunken als Temperaturstrahler von 10000° K angesehen werden kann, da charakteristische Züge des Temperaturstrahlers, wie langsamer Anstieg vom Langwelligen zum Maximum, dann steiler Abfall auch beim Unterwasserfunken auftreten. Ich halte mich auf Grund des Kurvenverlaufs der Strahlungsintensität und der übrigen durchgeführten Versuche nicht für berechtigt, Temperaturstrahlung bei den blauen und violetten Leuchterscheinungen am Thorium anzunehmen, sondern führe die beobachteten Erscheinungen — wie oben dargelegt — auf Lumineszenzstrahlung zurück; auch beim Unterwasserfunken glaube ich daher, *vorwiegend Lumineszenzstrahlung* (neben Temperaturstrahlung) annehmen zu müssen.

In einer folgenden Mitteilung soll die Theorie der beobachteten Erscheinungen behandelt werden.

[1]) I. Wyneken, Ann. d. Phys. **86**, 1071—1087, 1928.
[2]) B. Wrede, ebenda **3**, 823—839, 1929.

XIII. Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß nur bei Elektronenbombardement der radioaktiven Substanzen Thorium, Uran und Polonium eine Leuchterscheinung von charakteristischer blauer Farbe auftritt, welche die gesamte Anodenoberfläche überziehen kann. Das Spektrum der Leuchterscheinung ist kontinuierlich und erstreckt sich wenigstens von 6800 bis zu 2200 Å; ihr Intensitätsmaximum liegt nach photographischen Bestimmungen bei 4500 Å. Das Spektrum weist keine scharfen Grenzen auf; es ist unabhängig von dem untersuchten Anodenmaterial und identisch mit dem Spektrum der blauen Leuchterscheinung, welches in den Mitteilungen II und III im Hochvakuum erhalten wurde.

2. Die blaue Leuchterscheinung mit Kontinuum tritt auch bei einem Druck von 10^{-3} mm Hg, sowie in Luft bei Elektronenbombardement radioaktiver Substanzen, nicht aber an anderen Metallen auf.

3. Das Kontinuum der blauen Leuchterscheinung tritt nur oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes auf; es bleibt bei Erhitzung radioaktiver Substanzen durch Kathodenstrahlbombardement erhalten, bei andersartiger Erhitzung tritt es nicht auf.

4. Die blaue Leuchterscheinung tritt nicht auf, wenn die Oberfläche der radioaktiven Substanzen völlig mit einer Oxyd-, Carbidschicht od. dgl. überzogen ist.

5. Bei erhöhter Spannung wird an metallischem Thorium eine Leuchterscheinung von violetter Farbe erhalten, welche ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum besitzt; ihr Intensitätsmaximum wird (photographisch) bei 3600 Å gefunden.

6. Die Energieverteilung im Spektrum der blauen und der violetten Leuchterscheinungen am Thorium wurde ermittelt. Bei 4650 bzw. 3500 Å treten Maxima in den Energiekurven auf. Die Energieverteilung im Spektrum der blauen und der violetten Leuchterscheinungen ist verschieden von der eines Temperaturstrahlers.

7. Bei Verwendung dünner Folien, welche für α-Strahlen durchlässig sind, ist es möglich, die blaue Leuchterscheinung von der Oberfläche radioaktiver Substanzen zu trennen.

8. Die blaue und die violette Leuchterscheinung zeigen in keinem Falle eine Polarisation. Die Emission der Leuchterscheinungen ist in allen Fällen mit dem Auftreten von Röntgenstrahlung verbunden, welche sehr harte Komponenten enthält.

9. Auch bei den in dieser Mitteilung dargestellten Untersuchungen wird Anoden- und in geringem Maße Kathodenzerstäubung[1]) beobachtet; Linien oder Banden des Elektrodenmaterials werden in keinem Falle erhalten.

10. Das Kontinuum der blauen Leuchterscheinung kann nicht als Seriengrenzkontinuum und nicht als Wasserstoffkontinuum angesehen werden.

Die Mehrzahl der dargestellten Untersuchungen wurde im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin durchgeführt; Herrn Professor Dr. W. Friedrich möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für Überlassung der Arbeitsmöglichkeiten seines Instituts aussprechen und für sein dauerndes Interesse und die Förderung der Arbeiten. Für Hilfe bei den Spektralaufnahmen danke ich den Doktoranden des genannten Instituts, Frl. Ch. Hermann und Herrn H. Bomke, auch an dieser Stelle. Mein Dank gebührt auch allen Herren und Firmen, welche die Untersuchungen durch Hergabe von Materialien oder in anderer Weise gefördert haben, insbesondere den Herren Professor Dr. O. Hahn, Berlin-Dahlem, Dr. F. Rother, Berlin-Leipzig, Dr. M. Merlub-Sobel, Cleveland (Ohio), und Dr. H. C. Rentschler, Bloomfield (N. J.), für Überlassung radioaktiver Materialien.

Cambridge, Mass., 20. April 1931.

---

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Vgl. hierzu auch die in der Zwischenzeit erschienene Arbeit von E. Rühlemann, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 505—520, 1931.

(Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers.

Von **H. Schüler** in Potsdam und **J. E. Keyston**, Nottingham, England[1]), zurzeit in Potsdam.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1931.)

Es ist gelungen, die Hyperfeinstrukturen von Quecksilberlinien in Termschemata einzuordnen und damit die Kernmomente des Quecksilbers zu bestimmen. Dazu sind im Gebiet von 7000 bis 4000 Å neue Hyperfeinstrukturaufnahmen mit geeigneten Lichtquellen gemacht worden. Aus der Zahl, der Lage und den Intensitäten der Komponenten hat sich folgendes Resultat ergeben: 1. Die Isotopen 198, 200, 202 und 204 haben das Kernmoment $I = 0$. Isotope 199 hat das Kernmoment $I = {}^1/_2$ und Isotope 201 $I = {}^3/_2$. 2. Die Hyperfeinstrukturterme der Isotope 199 liegen wie beim Thallium, während die Terme der Isotope 201 umgekehrt liegen, wie es beim Cadmium der Fall ist. 3. Von besonderer Wichtigkeit ist die Tatsache, daß die Termaufspaltungen für $I = {}^1/_2$ und $I = {}^3/_2$ sehr nahe gleich sind. 4. Infolge des Isotopenverschiebungseffektes, der vermutlich eine Wirkung der elektrischen Atomkernfelder ist, erscheinen bei einer Anzahl Quecksilberlinien die geraden Isotopen getrennt, und zwar liegen sie nach Protonenzahlen geordnet, und die Abstände zwischen den einzelnen Isotopen sind nahezu gleich. 5. Die Schwerpunkte der Aufspaltungsbilder der geraden Isotopen lagern sich so zwischen die geraden Isotopen, daß die Reihenfolge nach Protonenzahlen erhalten bleibt. 6. Ein qualitatives Termschema für die Isotopenverschiebungen konnte aufgestellt werden. 7. Die $^1P_1$-Termfolge zeigt in bezug auf Isotopenverschiebungen und Termaufspaltungen Anomalien, die mit den Anomalien der Energiewerte dieser Termfolge zusammenzuhängen scheinen. 8. Die von uns beobachteten Intensitäten stimmen mit den Intensitäten überein, die aus den gewöhnlichen Multiplettintensitätsregeln und aus den Astonschen Angaben über die Mengenverhältnisse der Isotopen gewonnen sind. 9. Es wird gezeigt, daß die richtigen Intensitäten nur beobachtet werden bei möglichst störungsfreiem Leuchten der Atome. Bereits bei der wassergekühlten Bogenlampe ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt, es zeigen sich dann charakteristische Intensitätsänderungen bei gewissen Komponenten.

Von allen Hyperfeinstrukturen der verschiedenen Elemente sind die Quecksilberhyperfeinstrukturen am frühesten in der Physik bekannt gewesen. Da Quecksilberlichtquellen von großer Intensität bequem hergestellt werden können und da die einzelnen Quecksilberlinien charakteristische Hyperfeinstrukturen aufweisen, so benutzt man das Quecksilber-

[1]) London University Travelling Student.

spektrum häufig zur Justierung und Beurteilung hoch auflösender Spektralapparate. Die Zahl der Untersuchungen über die Struktur der Quecksilberlinien ist sehr groß, eine eingehende Zusammenstellung dieser Arbeiten ist im Handbuch der Spektroskopie von Kayser und Konen[1]) gegeben. Von besonderer Wichtigkeit sind die Messungen von Nagaoka; sie sind von Ruark[2]) benutzt worden bei dem ersten Versuch, Gesetzmäßigkeiten bei den Hyperfeinstrukturen der Quecksilberlinien aufzufinden. Dieser Versuch konnte nicht gelingen, weil typische Erscheinungen an Hyperfeinstrukturen damals noch nicht bekannt und die Strukturbilder der Linien noch nicht genau genug festgelegt waren.

Untersuchungen in den letzten Jahren an Cadmium[3]), Thallium[4]) und Blei[5]) haben gezeigt, daß bei den Hyperfeinstrukturen die Isotopen der einzelnen Elemente getrennt für sich in Erscheinung treten können; und da nun Aston[6]) nicht weniger als sieben Isotopen mit ihren Mengenverhältnissen bei Quecksilber angegeben hat, so war eine Lösung der komplizierten Bilder ohne besondere Berücksichtigung der Intensitäten der Komponenten nicht zu erwarten. Weil in bezug auf Intensitäten die früheren Angaben nahezu wertlos waren, so mußten wir bei dem Versuch, die Hyperfeinstrukturen des Quecksilbers zu deuten, darauf bedacht sein, neben den vollständigen Strukturbildern auch die richtigen Intensitäten zu erhalten. Wie bereits in den Naturwissenschaften[7]) kurz berichtet, ist es auf diese Weise gelungen, die Kernmomente des Quecksilbers zu bestimmen und eine Anzahl Quecksilberlinien zu analysieren. Im folgenden soll eine eingehendere Darstellung der bisher erhaltenen Resultate gegeben werden.

Lichtquellen. Es wurden zwei verschiedene Lichtquellen benutzt; die erste ist eine Glimmentladung in Edelgasen[8]) mit Quecksilberzusatz, sie wurde bereits früher beschrieben; die zweite ist eine Glimmentladung in reinem Quecksilberdampf; die experimentelle Anordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Die Röhre besteht aus zwei zylindrischen eisernen Elektroden (schwarz gezeichnet), beide mit Wasserkühlung, sie sind isoliert voneinander durch

[1]) H. Kayser u. H. Konen, Handb. d. Spektroskopie **7**, 1930.
[2]) A. E. Ruark, Phil. Mag. (7) **1**, 977, 1926.
[3]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929.
[4]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ebenda **70**, 1, 1931.
[5]) H. Kopfermann, Naturwiss. **19**, 400, 1931.
[6]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 509, 1927.
[7]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Naturwiss. **19**, 676, 1931.
[8]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **59**, 149, 1930.

das Glasrohr G (schraffiert). Die Röhre wird senkrecht gebraucht, so daß das verdampfte Quecksilber nach der Kondensation immer wieder in die Kathode zurückfließen kann. Bei einer Betriebsspannung von etwa 1800 Volt und einer Stromstärke von 150 mA liefert die Röhre, die während des Betriebes dauernd an der Pumpe liegt, sehr scharfe Quecksilberlinien, da durch die Wasserkühlung selbst bei stärkerer Belastung ein geringer Dampfdruck des Quecksilbers und damit ein störungsfreies Leuchten garantiert bleibt. Die Entladung arbeitet sehr konstant, und die Singulettlinien sind besonders stark angeregt.

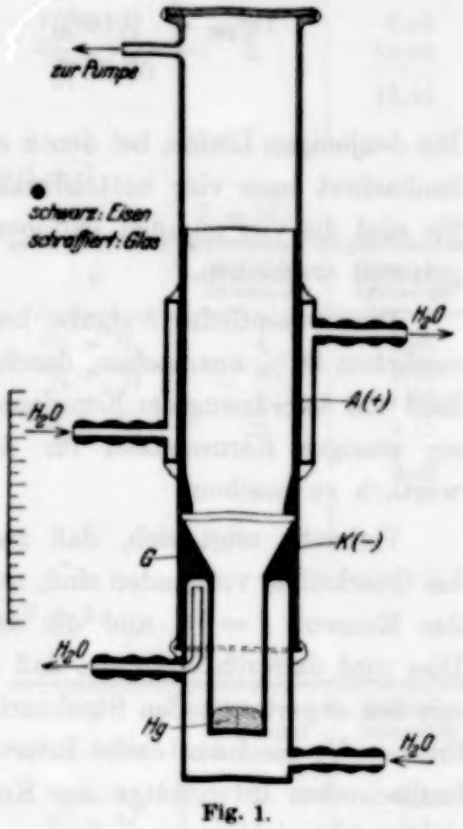


Fig. 1.

Spektralapparat. Zur Auflösung der Linien ist ein Perot-Fabry-Etalon benutzt worden. Da man mit einem solchen Etalon im wesentlichen nur im Sichtbaren bis etwa 4000 Å eine hinreichende Auflösung hat, so haben wir uns in der vorliegenden Arbeit darauf beschränkt, die Quecksilberlinien im Gebiet 7000 bis 4000 Å zu untersuchen. Es wurden 12 verschiedene Etalonabstände zwischen 2 und 20 mm gebraucht. Das Auflösungsvermögen war im Roten und Grünen etwa eine Million und ging im Violetten bis etwa 400000 herunter. Als Beispiel für das Auflösungsvermögen der Apparatur ist in Fig. 17 a (s. weiter unten) die aufgelöste Hauptlinie der grünen Quecksilberlinie 5461 wiedergegeben, mit gekühlter Kathode und Etalonabstand 15 mm aufgenommen.

Ergebnisse. Die meisten Quecksilberhyperfeinstrukturbilder zeigen analog dem Cadmium[1]) in der Mitte des Aufspaltungsbildes eine sehr intensive Komponente, die gewöhnlich als Nullinie bezeichnet wird. Intensitätsmessungen an einer Anzahl Quecksilberlinien[2]) zeigten, daß in den Nullinien etwa 70% der gesamten Intensität vereinigt waren. Es lag nahe, dieser Nullinie dieselbe Deutung wie beim Cadmium zu geben, d. h. sie

[1]) H. Schüler und H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929.
[2]) H. Schüler, Naturwiss. **18**, 895, 1930.

als Summe der geraden Isotopen aufzufassen. Diese Auffassung fand eine Bestätigung durch die Bestimmung der Mengenverhältnisse der Isotopen von Aston[1]). Aston gab die folgenden Werte:

Hg_{204}	= 6,85%	Hg_{201}	= 13,67%
Hg_{202}	= 29,27%	Hg_{199}	= 16,45%
Hg_{200}	= 23,77%		30,12%
Hg_{198}	= 9,89%		
Hg_{196}	= 0,10%		
	69,88%		

Bei denjenigen Linien, bei denen eine 70%ige Nullinie nicht vorhanden ist, beobachtet man vier mittelstarke Linien, die zusammen 70% betragen. Sie sind die vier geraden Isotopen[2]), die durch einen Verschiebungseffekt getrennt erscheinen.

Die wesentliche Aufgabe besteht darin, die Komponenten, die die restlichen 30% ausmachen, durch Termschemata zu erklären. Die große Zahl und Anordnung der Komponenten macht es von vornherein unmöglich, ein einziges Kernmoment für die beobachteten Komponenten verantwortlich zu machen.

Vielmehr zeigt sich, daß zwei Kernmomente $I = {}^1/_2$ und $I = {}^3/_2$ bei Quecksilber vorhanden sind, und zwar besitzt die stärkere Isotope Hg_{199} das Moment $I = {}^1/_2$ und die schwächere Hg_{201} das Moment $I = {}^3/_2$. Dies wird dadurch bewiesen, daß erstens die theoretischen Niveauschemas mit den experimentellen Strukturbildern in Einklang stehen, daß zweitens für $I = {}^3/_2$ die Landésche Intervallregel erfüllt ist und daß drittens die beobachteten Intensitäten der Komponenten mit den berechneten Intensitäten übereinstimmen.

Die Intensitäten der Komponenten, die zu der gleichen Isotope gehören, lassen sich nach den gewöhnlichen Multiplettregeln berechnen (in Tabelle 1 als relative Intensitäten gegeben). Wenn man nun noch die Mengenverhältnisse von Aston hinzunimmt, ist es möglich, die Intensität einer jeden Hyperfeinstrukturkomponente in Prozenten der gesamten Linienintensität zu geben (in Tabelle 1 als absolute Intensität bezeichnet) und auf diese Weise die Linien der verschiedenen Isotopen zu vergleichen.

---

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 509, 1927.

[2]) Wir sprechen immer von vier geraden Isotopen und meinen damit die Isotopen 204, 202, 200 und 198. Die Isotope 196, die nur 0,1% Intensität besitzt, spielt bei unseren Betrachtungen keine Rolle.

In Tabelle 1 sind für die Übergänge $j = 0 \to 1$, $1 \to 1$ und $1 \to 2$ diese Intensitäten zusammengestellt.

Tabelle 1.

Übergang $j = 0 \to 1$.

$I = {}^3/_2$

F	Relative Intensität	Absolute Intensität
${}^3/_2 \to {}^1/_2$	2	2,28
${}^3/_2 \to {}^3/_2$	4	4,56
${}^3/_2 \to {}^5/_2$	6	6,84
		13,68

$I = {}^1/_2$

F	Relative Intensität	Absolute Intensität
${}^1/_2 \to {}^1/_2$	1	5,48
${}^1/_2 \to {}^3/_2$	2	10,96
		16,44

Übergang $j = 1 \to 1$

$I = {}^3/_2$

F	Relative Intensität	Absolute Intensität
${}^1/_2 \to {}^1/_2$	1	0,38
${}^1/_2 \to {}^3/_2$	5	1,90
${}^3/_2 \to {}^1/_2$	5	1,90
${}^3/_2 \to {}^3/_2$	1,6	0,61
${}^3/_2 \to {}^5/_2$	5,4	2,05
${}^5/_2 \to {}^3/_2$	5,4	2,05
${}^5/_2 \to {}^5/_2$	12,6	4,79
		13,68

$I = {}^1/_2$

F	Relative Intensität	Absolute Intensität
${}^1/_2 \to {}^1/_2$	4	3,66
${}^1/_2 \to {}^3/_2$	2	1,83
${}^3/_2 \to {}^1/_2$	2	1,83
${}^3/_2 \to {}^3/_2$	10	9,15
		16,47

Übergang $j = 2 \to 1$.

$I = {}^3/_2$

F	Relative Intensität	Absolute Intensität
${}^1/_2 \to {}^1/_2$	5	1,14
${}^1/_2 \to {}^3/_2$	1	0,23
${}^3/_2 \to {}^1/_2$	5	1,14
${}^3/_2 \to {}^3/_2$	6,4	1,46
${}^3/_2 \to {}^5/_2$	0,6	0,14
${}^5/_2 \to {}^3/_2$	12,6	2,87
${}^5/_2 \to {}^5/_2$	5,4	1,23
${}^7/_2 \to {}^5/_2$	24	5,47
		13,68

$I = {}^1/_2$

F	Relative Intensität	Absolute Intensität
${}^3/_2 \to {}^1/_2$	5	5,5
${}^3/_2 \to {}^3/_2$	1	1,1
${}^5/_2 \to {}^3/_2$	9	9,9
		16,5

Ein Vergleich der absoluten theoretischen Intensitäten mit den in unseren Lichtquellen beobachteten zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung.

In den folgenden Fig. 2 bis 14 sind die Resultate unserer Untersuchung wiedergegeben. Zur Erklärung der Figuren sei folgendes bemerkt:

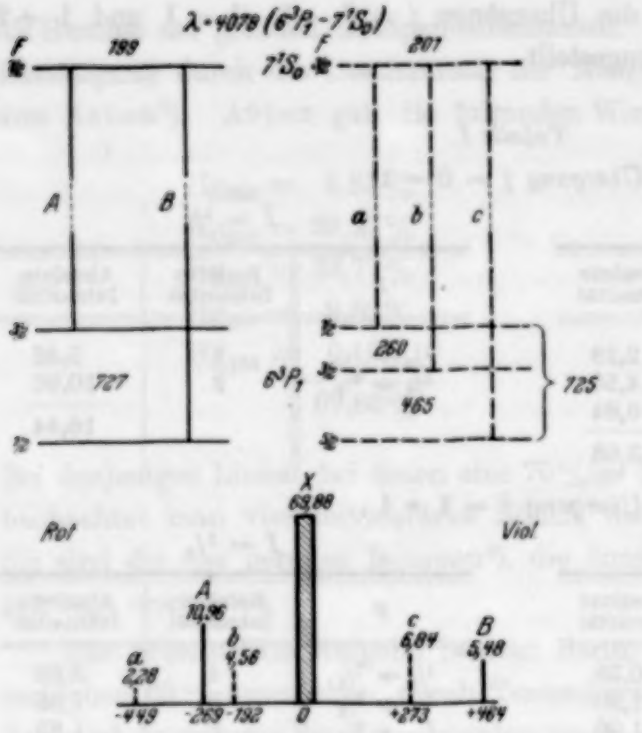


Fig. 2.

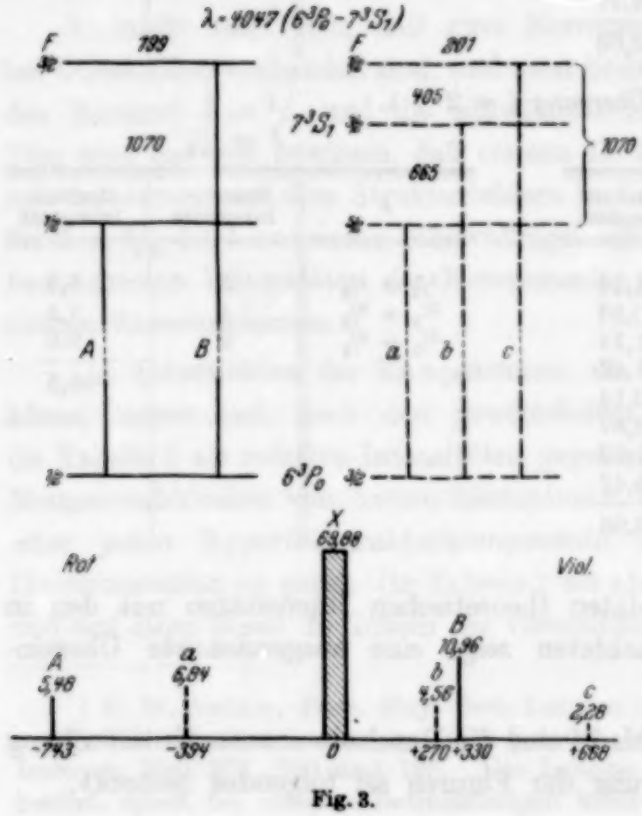


Fig. 3.

Von jeder Linie sind die Termschemata und Strukturbilder aufgezeichnet. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf die Isotope 199, $I = {}^1/_2$; die gestrichelten Linien auf die Isotope 201, $I = {}^3/_2$. Die schraffierten Linien stellen die geraden Isotopen dar und sind mit X bezeichnet. In den Fällen, wo die Linien der geraden Isotopen nicht vollständig aufgelöst sind, ist eine schraffierte Fläche gezeichnet.

Die Zahlen über den Komponenten bedeuten die berechneten Intensitäten in Prozenten der Gesamtintensität der Linie. Die Termaufspaltungen sind in Tausendstel cm^{-1} gegeben, ebenso auch die Abstände der Komponenten von der Hauptkomponente. Diese Abstände stellen unsere eigenen Messungen dar[1]). Die Komponenten, die

[1]) Wir haben davon Abstand genommen, unser Beobachtungsmaterial mit dem sehr umfangreichen vorhandenen zu vergleichen, weil ein solcher Vergleich nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt.

wegen zu geringer Intensität auf unseren Aufnahmen nicht gefunden wurden, sind durch Unterstreichen der Lagezahl besonders bezeichnet. Es sei bemerkt, daß wir nie eine überflüssige Komponente beobachtet haben.

$\lambda = 4078$ und 4047. Beide Linien stellen typische Strukturbilder für 0 — 1-Übergänge dar, bei denen die geraden Isotopen nicht aufgelöst sind.

Besonders klar und deutlich sieht man hier, daß die Gesamtaufspaltungen für $I = {}^1/_2$ und $I = {}^3/_2$ nahezu die gleichen sind, und daß

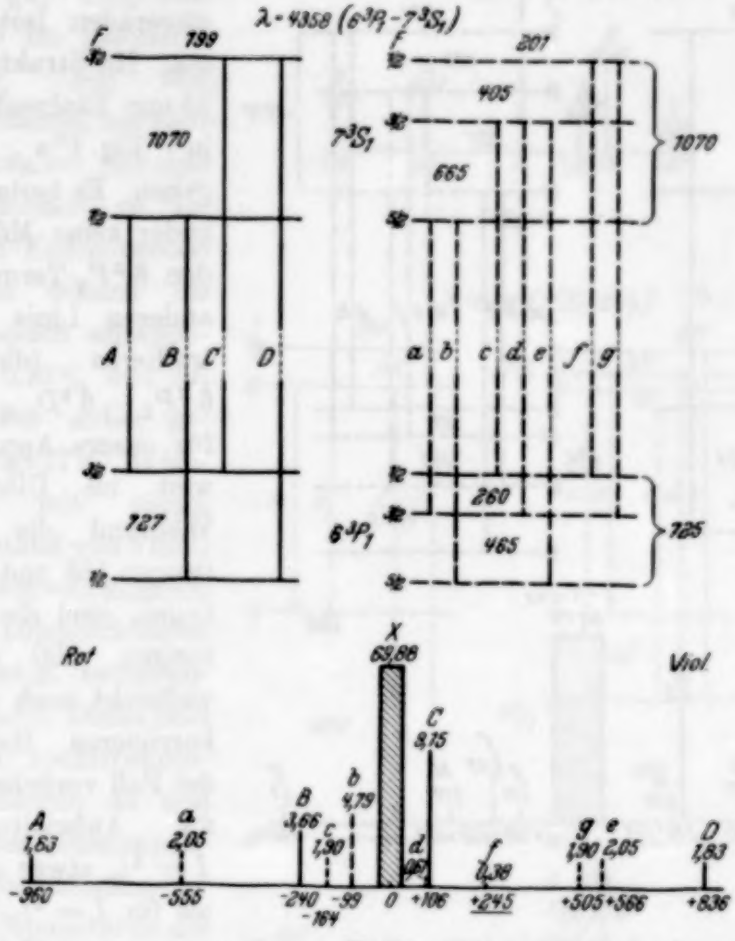


Fig. 4.

die Terme für $I = {}^3/_2$ umgekehrt liegen wie bei $I = {}^1/_2$. Diese beiden wichtigen Tatsachen treten auch bei anderen untersuchten Linien in Erscheinung.

$\lambda = 4358$. Es sind von uns alle theoretisch zu erwartenden Komponenten beobachtet bis auf *d*, die mit *C* zusammenfällt, und *f*, die mit 0,38% Intensität als schwächste Linie auf unserer Platte noch nicht heraus-

kam. Sie ist aber von Nagaoka und Takamine[1]) beobachtet worden. In einer späteren Arbeit haben Nagaoka, Sugiura und Mischima[2]) noch die fünf Komponenten −1251, −1176, −834, +1082, +1258 angegeben; trotzdem wir danach suchten, haben wir diese Komponenten nicht gefunden.

$\lambda = 5461$. Bei der Erklärung dieser Linie bleibt eine gewisse Unbestimmtheit bestehen, weil in der Nullinie nicht nur die geraden Isotopen, sondern auch die Komponenten B, c und e der ungeraden Isotopen liegen. Ihr Strukturbild für 15 mm Etalonabstand ist in Fig. 17a wiedergegeben. Es bestand bisher leider keine Möglichkeit, den $6\,^3P_2$-Term an einer anderen Linie zu kontrollieren (die Linien $6\,^3P_2 - 6\,^3D_{3,2,1}$ liegen für unsere Apparatur zu weit im Ultraviolett). Während die Aufspaltungen 185 und 295 festliegen, sind die Aufspaltungen 400 und 790 vielleicht noch etwas zu korrigieren. Hier scheint der Fall vorzuliegen, daß die Aufspaltung für $I = {}^3/_2$ etwas größer ist als für $I = {}^1/_2$.

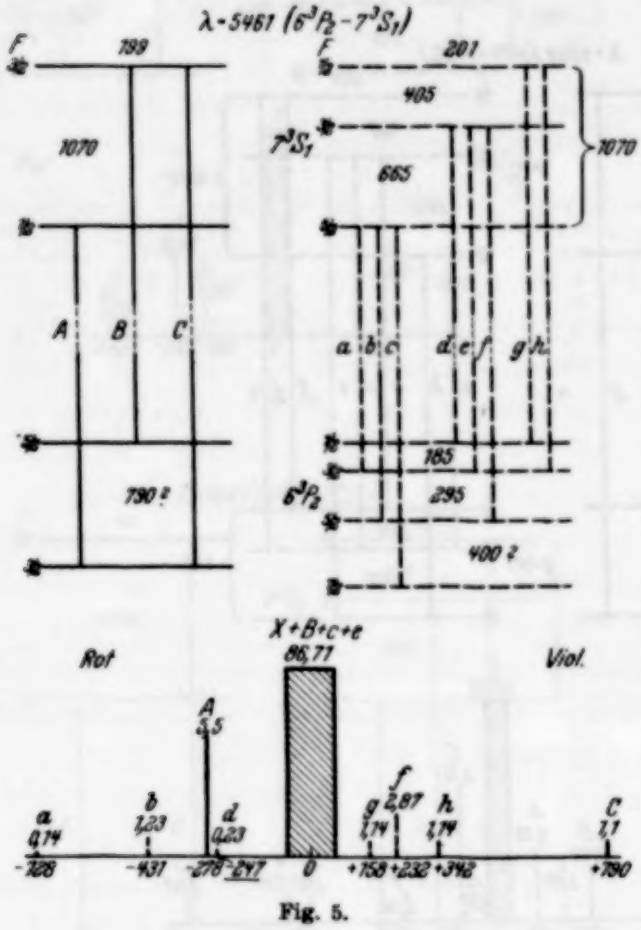


Fig. 5.

Komponente d (0,23%) läßt sich wegen Komponente A (5,5%) nicht nachweisen.

$\lambda = 4916$. Alle theoretisch zu erwartenden Komponenten sind beobachtet bis auf b, die nach Berechnungen nur etwa 19 Einheiten von der

[1]) H. Nagaoka u. T. Takamine, Proc. Phys. Soc. London (A) **25**, 1, 1912.
[2]) H. Nagaoka, V. Sugiura u. T. Mischima, Jap. Journ. Phys. **2**, 6—10, 1923.

Komponente B entfernt liegen soll und deshalb mit dem gegebenen Auflösungsvermögen nicht beobachtet werden kann.

$\lambda = 6072$. Hier sind die vier geraden Isotopen infolge eines sehr großen Verschiebungseffektes gut aufgelöst. Die Linie ist besonders instruktiv, weil von 15 Komponenten nur zwei zusammenfallen. Es sind alle theoretisch zu erwartenden Komponenten beobachtet worden bis auf die beiden schwächsten (a) 0,38% und (d) 0,61%. Die unten gegebene Fig. 17 b, aufgenommen mit einem Etalonabstand von 5 mm, zeigt die den vier geraden Isotopen entsprechenden Komponenten nebeneinander liegend. Dieses Bild stellt ein spektroskopisches Analogon zu den Astonschen Massenspektrographenaufnahmen dar. Die Intensitäten der geraden Isotopen werden weiter unten diskutiert. In bezug auf die Messungen von Tolansky[1]),

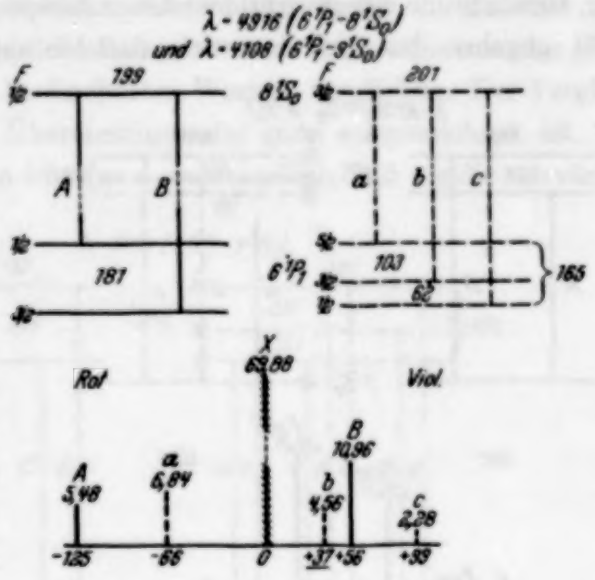


Fig. 6.

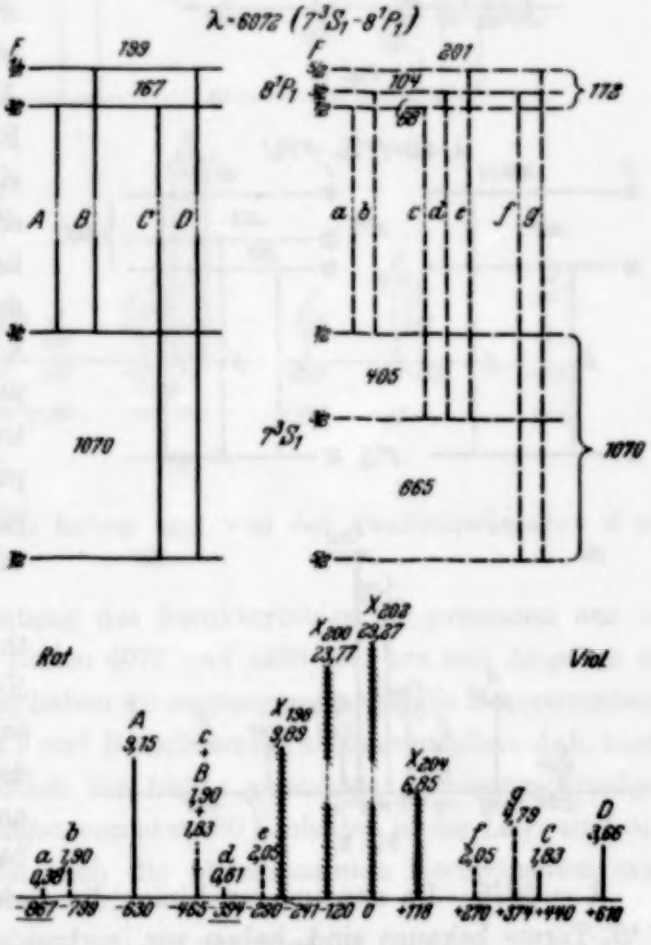


Fig. 7.

[1]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 558, 1931.

der kürzlich die Strukturbilder dieser Linien und der Linien 6716, 5676, 6234 gegeben hat, sei bemerkt, daß sie zahlreiche Irrtümer enthalten, so daß seine Angaben nicht zu verwerten waren.

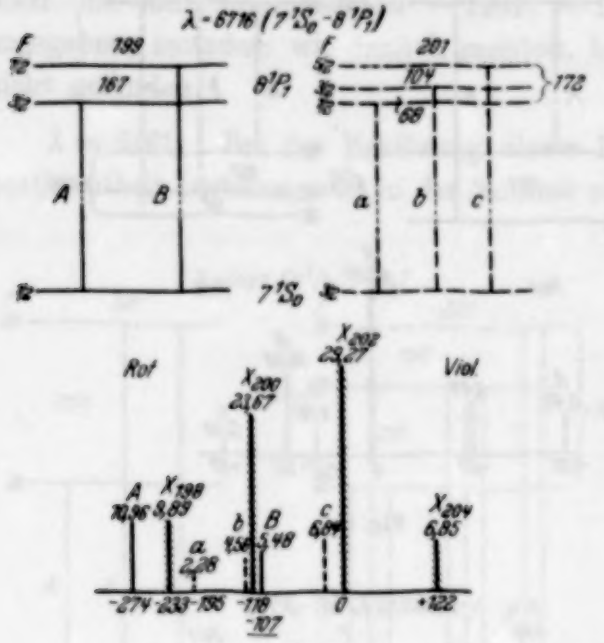


Fig. 8.

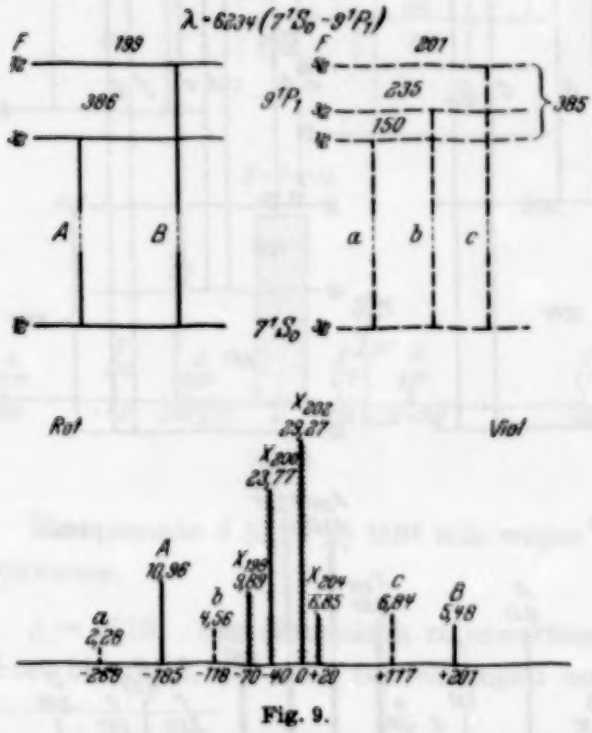


Fig. 9.

$\lambda = 6716$. Dieser $0 \rightarrow 1$-Übergang ist deswegen interessant, weil er die geraden Isotopen getrennt zeigt, und zwar sind die Isotopenverschiebungen von der gleichen Größenordnung wie die Aufspaltungen der ungeraden Isotopen. Die Komponenten A, X_{198}, a, X_{200}, X_{202} und X_{204} sind beobachtet. Die Lage von B und c konnte nicht bestimmt werden, da sie zu nahe bei X_{200} und X_{202} liegen, jedoch ist ihre Existenz sichergestellt, sie sind als Abschattierungen zu erkennen. Komponente b liegt zu nahe an X_{200}, als daß sie beobachtet werden konnte. Die Lage der Komponenten ist erhalten aus Betrachtungen über die Schwerpunkte der Aufspaltungsbilder der Isotopen, die weiter unten diskutiert werden.

$\lambda = 6234$. Sämtliche theoretisch zu erwartenden Komponenten sind beobachtet. Die Aufspaltungen der geraden Isotopen liegen an der Grenze des Meßbaren.

$\lambda = 5676$. Da aus anderen Linien die Aufspaltungen der $9\,^1P_1$- und $7\,^3S_1$-Terme bekannt sind, haben wir, verbunden mit Überlegungen über

die Schwerpunkte der Aufspaltungsbilder, die weiter unten diskutiert sind, das theoretische Lagebild konstruiert und dann, wie aus der Figur ersichtlich, mit den von uns beobachteten Werten verglichen. Der Vergleich der Zahlen zeigt, daß die Übereinstimmung ganz ausgezeichnet ist. Im Hinblick auf die Intensitäten ist es auch verständlich, daß wir die schwächste

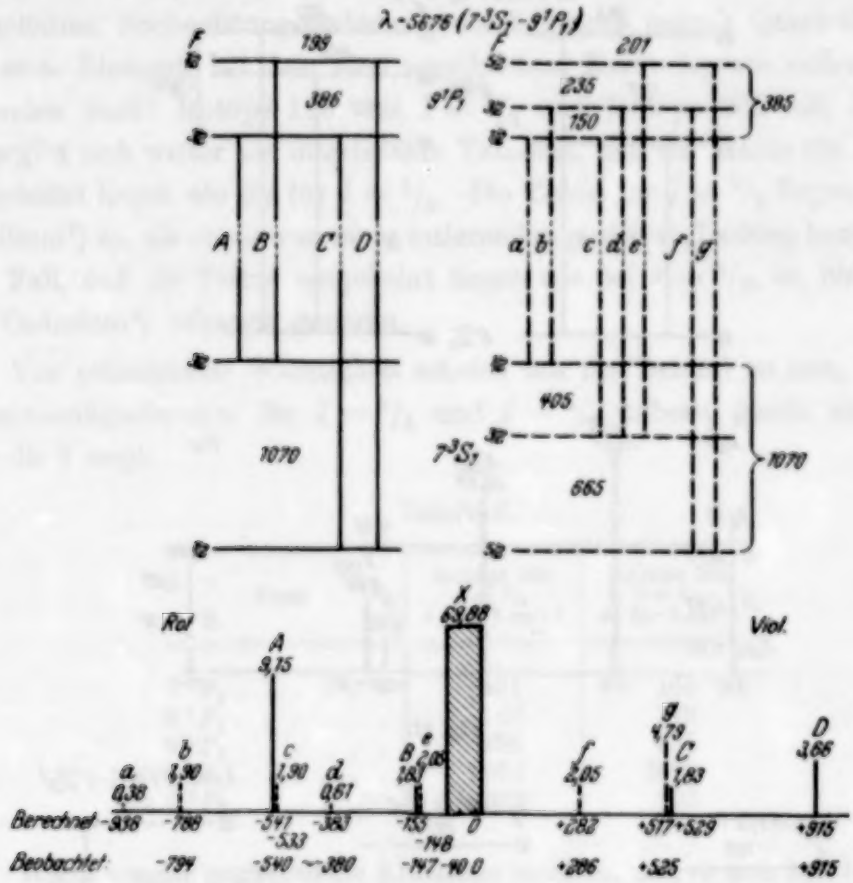


Fig. 10.

Komponente nicht gesehen haben und von der zweitschwächsten *d* nur Andeutungen fanden.

$\lambda = 2536$. Die Deutung des Strukturbildes ist gewonnen aus den $6\,^3P_1$-Aufspaltungen der Linien 4078 und 4358 und aus den Angaben von Wood[1]). In der Zeichnung haben wir angenommen, daß die Komponenten *a*, *A* und X_{204} einerseits und *c* und *B* andererseits zusammenfallen, d. h. natürlich nur, daß sie im Bereich des bisher erreichten Auflösungsvermögens zusammenfallen. Änderungen von etwa 30 Einheiten in der Lage sind noch durchaus möglich. Wenn auch die obengenannten Komponenten exakt

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **50**, 761, 1925.

zusammenfallen würden, wären mit den heutigen experimentellen Mitteln die Komponenten b und X_{198} nicht zu trennen.

Unsere Darstellung gibt als größten Intensitätsunterschied zwischen der stärksten und der schwächsten Komponente das Verhältnis 2,2 : 1.

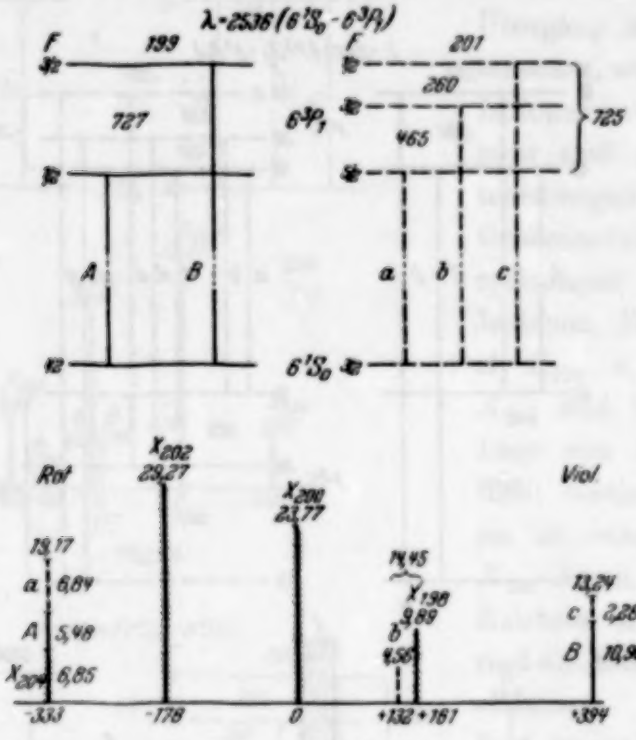


Fig. 11.

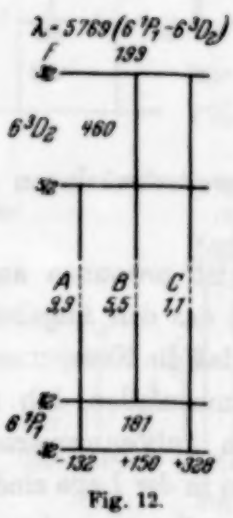


Fig. 12.

Fig. 13.

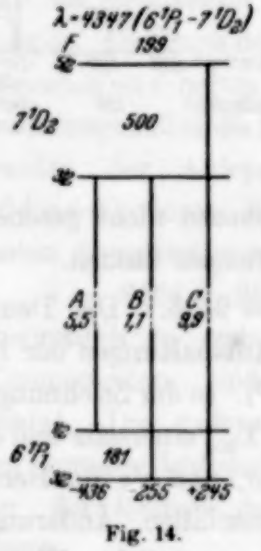


Fig. 14.

$\lambda = 5769, 5790, 4347$. Für diese Linien sind nur die $I = {}^1/_2$-Termschemata wiedergegeben. Infolge von Überlagerungen von Komponenten

schienen uns die Strukturbilder für $I = {}^3/_2$ noch nicht genügend gesichert. Durch besondere Aufnahmen hoffen wir später diese Bilder ergänzen zu können.

Diskussion.

a) Termaufspaltungen. Zusammenfassend läßt sich aus dem oben mitgeteilten Beobachtungsmaterial etwa folgendes sagen: Quecksilber ist das erste Element, bei dem zwei verschiedene Kernmomente außer $I = 0$ gefunden sind: Isotope 199 mit $I = {}^1/_2$ und Isotope 201 mit $I = {}^3/_2$. Es ergibt sich weiter die interessante Tatsache, daß die Terme für $I = {}^3/_2$ umgekehrt liegen wie die für $I = {}^1/_2$. Die Terme für $I = {}^1/_2$ liegen wie bei Thallium[1]) so, als ob sie von einer rotierenden positiven Ladung herrührten. Der Fall, daß die Terme umgekehrt liegen wie bei $I = {}^3/_2$, ist bisher nur bei Cadmium[2]) bekannt gewesen.

Von prinzipieller Wichtigkeit scheint uns der Befund zu sein, daß die Gesamtaufspaltungen für $I = {}^1/_2$ und $I = {}^3/_2$ nahezu gleich sind, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

Term	Isotope 199 $I = {}^1/_2$ $\Delta\nu\,10^{-3}$ cm^{-1}	Isotope 201 $I = {}^3/_2$ $\Delta\nu\,10^{-3}$ cm^{-1}
$6\,{}^1P_1$	181	165
$8\,{}^1P_1$	167	172
$9\,{}^1P_1$	386	385
$7\,{}^3S_1$	1070	1070
$6\,{}^3P_1$	727	725

Wenn wir die gewöhnliche Annahme machen, daß es sich bei dem Wert $I = {}^1/_2$ um die Einheit des Protonenspins im Kern handelt, kann das Kernmoment $I = {}^3/_2$ nicht als drei Protonenspins gedeutet werden, weil dann eine wesentlich größere Aufspaltung zu erwarten wäre. Es zeigt sich hier, daß die Annahme eines Aufbaues der Kernmomente nur aus Protonenspins auf stärkste Widersprüche stößt. Es ist wohl möglich, daß das resultierende Kernmoment I aus Spinmoment und anderen Momenten aufgebaut ist. Wenn aber dies auch bei Quecksilber der Fall wäre, würde das bedeuten, daß das bei dem Übergang von $I = {}^1/_2$ zu $I = {}^3/_2$ hinzutretende mechanische Impulsmoment zur magnetischen Aufspaltung nichts beiträgt, denn bei diesem Übergang bleibt die magnetische Aufspaltung

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931.
[2]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ebenda **67**, 433, 1931.

ungeändert. Es scheint jedenfalls die Erklärung dieser Erscheinung mit den bisher üblichen Annahmen nicht zu erreichen zu sein.

b) Verschiebungseffekt. Viele Quecksilberlinien zeigen einen Isotopenverschiebungseffekt, der sich darin äußert, daß sowohl die geraden Isotopen als auch die Schwerpunkte[1]) der ungeraden Isotopen getrennt erscheinen.

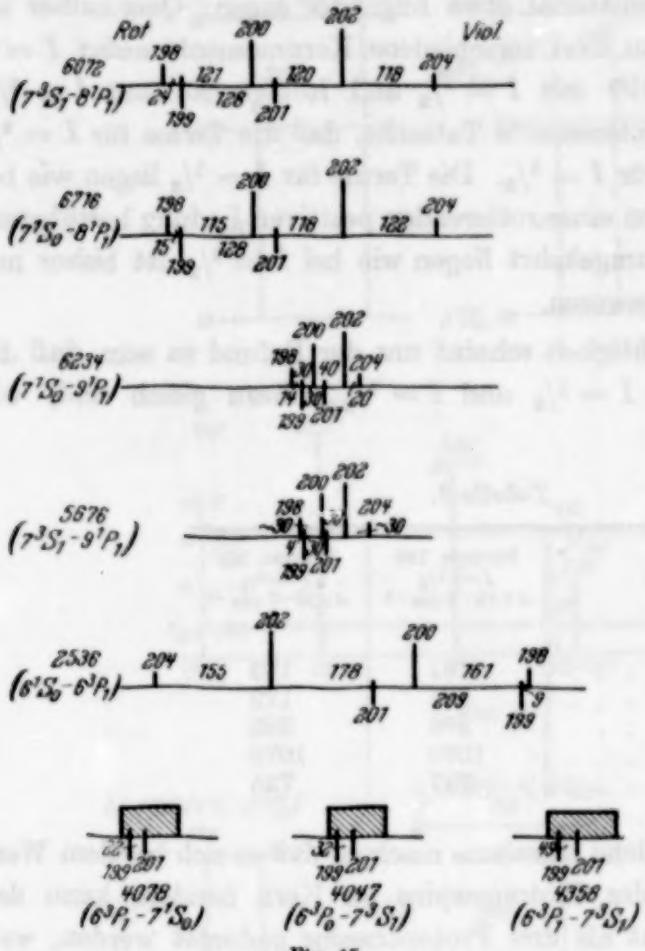


Fig. 15.

In Fig. 15 sind die Isotopenverschiebungen dargestellt, die Zahlen zwischen den Isotopen bedeuten den Abstand in $\Delta\nu = 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Wie man sieht, liegen die geraden Isotopen immer in etwa gleichen Abständen voneinander und immer in der Reihenfolge der Atomgewichte. Die Schwerpunkte der ungeraden Isotopen ordnen sich dann so ein, daß die Reihenfolge der Atomgewichte erhalten bleibt und daß der Abstand zwischen den Schwerpunkten der ungeraden Isotopen etwa gleich dem Abstand zweier geraden Isotopen ist: es zeigt sich aber in allen Fällen, daß die Schwerpunkte der Isotopen 199 und 201 unsymmetrisch liegen zwischen 198, 200 und 202, und zwar 199 näher an 198 und 201 entsprechend näher an 200.

Im einzelnen sei folgendes bemerkt: Da bei den Linien 6072 und 6716 die geraden Isotopen etwa die gleichen Aufspaltungen zeigen, haben wir angenommen, daß die Schwerpunkte der ungeraden Isotopen bei beiden

[1]) Der Schwerpunkt eines Aufspaltungsbildes ist definiert durch $\Sigma a I = 0$, wo a der Abstand der Komponenten vom Schwerpunkt und I die theoretische Intensität der Komponenten ist.

Linien auch den gleichen Abstand aufweisen. Bei 6716 ist aus dem Aufspaltungsbild für $I = {}^1/_2$ der Schwerpunkt von 199 berechnet und damit die Lage des Schwerpunktes von 201 festgelegt worden. Mit Hilfe der bekannten $8\,{}^1P_1$-Aufspaltungen ließ sich dann die Lage der Komponenten der 201-Isotope im Strukturbild exakt berechnen. Die experimentellen Beobachtungen bestätigen die Richtigkeit dieser Annahmen über die Schwerpunktsverschiebung.

Ganz analog haben wir die Lage der Komponenten von $\lambda = 5676$ mit Hilfe von $\lambda = 6234$ berechnet. In bezug auf die Größe des Verschiebungseffektes bei diesen beiden Linien sei bemerkt, daß die angegebenen Zahlen nur qualitativ zu bewerten sind.

Bei $\lambda = 2536$ lassen sich wegen des Zusammenfallens mehrerer Komponenten die Schwerpunkte von 199 und 201 nicht exakt feststellen, daher ist der angegebene Abstand $\Delta\,\nu = 209$ vielleicht noch etwas zu korrigieren.

Die violetten Linien 4078, 4047 und 4358 haben Isotopenverschiebungen von der gleichen Größe wie 5676 und 6234; da aber unsere Apparatur in dieser Gegend solche Abstände nicht mehr auflöst, sind hier lediglich die Schwerpunkte der 199 und 201 eingetragen. Ihre Lage und ihr Abstand geben ein ganz plausibles Bild.

Aus den Linienverschiebungen haben wir ein Schema der Termverschiebungen abgeleitet, das in Fig. 16 wiedergegeben ist.

Es kann sich dabei infolge der zum Teil sehr kleinen Verschiebungen nur um eine qualitative Darstellung handeln. Das gegebene Schema stellt die beobachteten Verschiebungen zufriedenstellend dar, z. B. erklärt es die Tatsache, daß bei $\lambda = 2536$ $(6\,{}^1S_0 - 6\,{}^3P_1)$ die Komponenten der leichtesten Isotopen nach Violett liegen, während sie bei allen anderen beobachteten Linien umgekehrt liegen. Für die Konstruktion des Schemas ist die Annahme zugrunde gelegt, daß bei den Linien $\lambda = 4916$, 5769 und 3654, die keine Isotopenverschiebungen aufweisen, sowohl die Anfangs- wie die Endterme dieser Linien auch wirklich keine Aufspaltungen besitzen. Diese Annahme bedingt die Möglichkeit einer Änderung aller Termverschiebungen um einen konstanten Wert, der nach unseren Schätzungen nicht größer als 30 Einheiten sein kann.

Die Verschiebung der ${}^1S_0$-Termfolge zeigt ein ganz normales Verhalten, indem die tiefste Bahn auch die größte Verschiebung aufweist. Anders liegen die Verhältnisse bei der ${}^1P_1$-Termfolge mit den Isotopenverschiebungen $6\,{}^1P_1 = 0$, $8\,{}^1P_1 = 150$, $9\,{}^1P_1 = 60$. Der Befund, daß ein höherer Term eine größere Verschiebung besitzt als ein tieferer, ist sehr auffallend. Diese Terme zeigen auch in bezug auf die Hyperfeinstruktur-

aufpsaltungen ein merkwürdiges Verhalten. $6\,^1P_1$ $\Delta\nu = 181$, $8\,^1P_1$ $\Delta\nu = 167$, $9\,^1P_1$ $\Delta\nu = 386$. Vielleicht stehen beide Tatsachen in Zusammenhang mit der Anomalie dieser Termfolge[1]) in bezug auf Energiewerte. Ein weiteres auffallendes Charakteristikum des Isotopenverschiebungseffektes gewinnt man aus den Beobachtungen an den Thallium II-Hyperfeinstrukturen· hier zeigen sich die größten Isotopenverschiebungen bei den komplexen Termen[2]). Die Hg-Bogenlinie $\lambda = 6123{,}27$, die auch

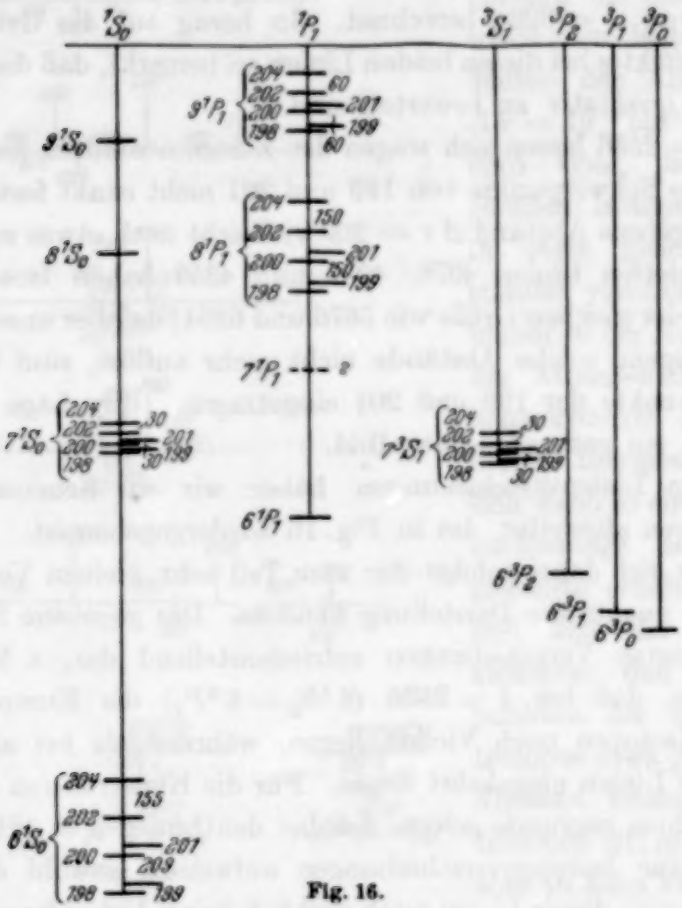


Fig. 16.

einen besonders großen Verschiebungseffekt $\Delta\nu = 210 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ besitzt, ist vermutlich ebenfalls ein Übergang mit einem komplexen Term.

Es läßt sich also über den Isotopenverschiebungseffekt im allgemeinen folgendes sagen:

---

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **19**, 53, 1923.

[2]) Es hat sich herausgestellt, daß der von uns in ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931 als $7\,^1P_1$ bezeichnete Term ebenso wie der X_2-Term ein komplexer Term ist. Vgl. J. C. McLennan u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 10, 1931; H. Schüler u. J. E. Keyston, Nature **128**, 409, 1931.

1. Die tiefsten Terme einer Termfolge zeigen die größten Verschiebungen.

2. Besonders große Verschiebungen zeigen komplexe Terme und anomal liegende Terme (Terme mit anomalem Quantendefekt), selbst wenn sie verhältnismäßig kleinere Termwerte besitzen.

Eine Erklärung für den Isotopenverschiebungseffekt liegt bisher nicht vor. Wie bereits bei Thallium[1]) betont, glauben wir diese Verschiebungen als Wirkung elektrischer Atomkernfelder ansehen zu müssen. Danach sind die elektrischen Atomkernfelder zweier Isotopen nicht identisch, und die Termverschiebung zweier aufeinanderfolgender Isotopen ist ein Ausdruck für die Änderung des Feldes, die der Einbau eines Protons und eines Elektrons im Kern hervorruft. Beim Quecksilber geht diese Änderung bei einem Einbau bis zu 6 Protonen plus 6 Elektronen progressiv vor sich.

c) Intensitäten. Die Aufspaltung der ungeraden und die Verschiebung der geraden Isotopen ergeben die Möglichkeit, durch Vergleich von Intensitäten die Mengenverhältnisse der Isotopen zu bestimmen, und zwar ist diese Bestimmung deswegen sehr eindeutig, weil sie bei einer ganzen Anzahl Linien durchgeführt werden kann. Wir haben im Rahmen dieser Arbeit davon Abstand genommen, die Intensitäten exakt zu messen, und uns darauf beschränkt, die Intensitäten der verschiedenen Komponenten in der Weise untereinander zu vergleichen, wie es beim Thallium bereits beschrieben ist[1]). Die mit unserer Apparatur gewonnenen Linienbilder zeigen Intensitäten, die, mit den theoretischen Intensitäten, aus den Multiplettintensitätsregeln und Astonschen Angaben berechnet, in so guter Übereinstimmung sind, daß wir darin eine vollständige Bestätigung der Astonschen Mengenverhältnisse sehen konnten. Wenn überhaupt eine Korrektion notwendig wäre, so scheint uns die Isotope 199 im Vergleich zu 201 und 198 ein wenig stärker zu sein, als Aston angibt.

Um die Übereinstimmung mit den Astonschen Angaben zu zeigen, ist in Fig. 17 b die Linie $\lambda = 6072$, mit 5 mm Etalonabstand aufgenommen, reproduziert. Die Linien X_{198}, X_{200}, X_{202}, X_{204} zeigen die vier geraden Isotopen nebeneinander liegend; man kann wohl sagen, daß die Mengenverhältnisse 9,89, 23,77, 29,27, 6,85 % mindestens qualitativ in Erscheinung treten; die übrigen Linien stammen aus den Aufspaltungsbildern der ungeraden Isotopen.

Wenn wir auch bei Anwendung unserer Lichtquellen in den Intensitäten ein wertvolles Kriterium für die Richtigkeit unserer Einordnung haben,

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931.

so darf man doch nicht vergessen, daß man mit anderen Lichtquellen, z. B. mit dem üblichen wassergekühlten Quecksilberbogen, Intensitäten beobachten kann, die von den theoretischen Werten ganz erheblich abweichen. Als Beispiel für solche Intensitätsänderungen ist in Fig. 17c das Bild der $\lambda = 5461$, mit 10 mm Etalonabstand aufgenommen, wiedergegeben, und zwar sind die Aufnahmen (α) mit wassergekühlter Bogenlampe und (β)

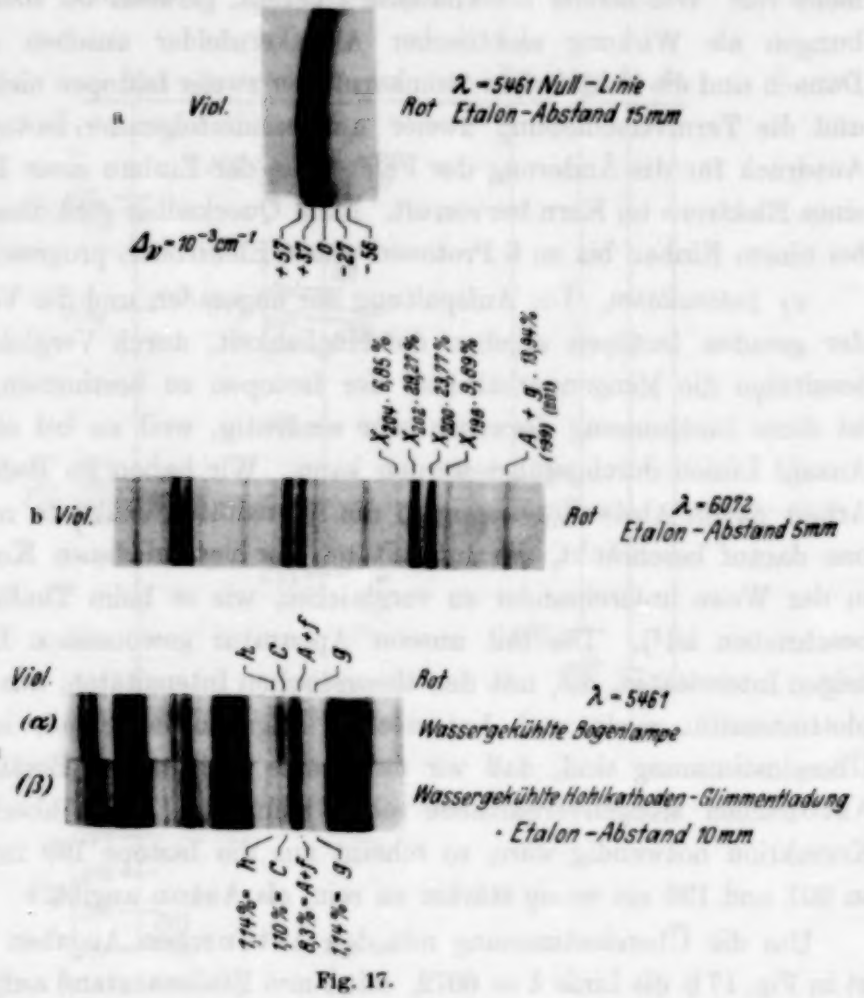


Fig. 17.

mit der oben beschriebenen Lichtquelle erhalten. Man sieht, daß in (β) die Komponenten g, C und h einander gleich sind, wie die Theorie verlangt, während auf (α) Komponente C gegen g und h ganz erheblich verstärkt ist. Wir haben hier beim Quecksilber die gleiche Erscheinung, wie sie bereits beim Cadmium beschrieben ist[1]), und zwar laufen die Intensitätsänderungen der Komponenten für die $I = {}^1/_2$-Bilder beider Elemente vollkommen parallel.

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **71**, 413, 1931.

d) Vergleich mit anderen Elementen. Die am Quecksilber gewonnenen Resultate erlauben nun einen Vergleich mit den bekannten Tl II-Aufspaltungen[1]). In Tabelle 3 sind die Termaufspaltungen gegenübergestellt. Man sieht aus der Tabelle, daß kein einfacher Parallelismus zwischen den Hyperfeinstrukturaufspaltungen der beiden Atomkonfigurationen besteht.

Tabelle 3.

Termbezeichnung	Hg I		Tl II	
	Termaufspaltung $\Delta\nu\ 10^{-3}$ cm^{-1}	Termwerte	Termaufspaltung $\Delta\nu\ 10^{-3}$ cm^{-1}	Termwerte / 4
$6\,^1P_1$	— 181	30 112	— 1010	22 285
$7\,^1P_1$	—	12 889	— 1270	10 605
$8\,^1P_1$	— 167	5 368	—	—
$9\,^1P_1$	— 386	4 217	—	—
$6\,^1D_2$	+ 860	12 848	+ 834	12 410
$7\,^1D_2$	+ 500	7 117	+ 620	6 977
$7\,^3S_1$	+ 1070	21 831	+ 4980	14 894
$6\,^3P_2$	+ 790	40 138	+ 3210	25 769
$6\,^3P_1$	+ 727	44 769	—	28 102
$6\,^3D_2$	— 460	12 785	+ 555	12 093

Weiter kann man jetzt die Kernmomente für die Elemente 198 bis 209 geschlossen darstellen.

Element:	Hg	Hg	Hg	Hg[2])	Hg	Tl	Hg	Tl	Pb	Pb	Pb	Bi
Protonenzahl	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209
Elektronenzahl	118	119	120	121	122	122	124	124	124	125	126	126
Kernmoment	0	$^1/_2$	0	$^3/_2$	0	$^1/_2$	0	$^1/_2$	0	$^1/_2$	0	$^9/_2$

Es ist uns ein Bedürfnis, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. C. Bosch von der I. G. Farbenindustrie, der uns in weitgehendstem Maße die Durchführung dieser Arbeit und der bereits früher veröffentlichten Arbeiten über Hyperfeinstrukturen ermöglicht hat, unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

Der für diese Untersuchungen benutzte Zeisssche Prismen-Vorzerlegungsapparat ist uns in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931; T. C. McLennan u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 10, 1931.

[2]) Terme verkehrt liegend.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Hyperfeinstruktur und Absorption der Quecksilberlinie 2537.

Von **W. Zehden** und **M. W. Zemansky**[1]) in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. September 1931.)

Es wird gezeigt, daß die von Schüler und Keyston angegebene Hyperfeinstruktur der Hg-Resonanzlinie 2537 im Einklang steht mit Absorptionsmessungen von Kopfermann und Tietze.

Es ist schon lange bekannt, daß die Hg-Resonanzlinie 2537 aus fünf Hyperfeinstrukturkomponenten besteht, deren Abstand etwa fünfmal so groß ist wie ihre Dopplerbreite bei Zimmertemperatur[2]). Über das Intensitätsverhältnis der Komponenten liegen bisher keine zuverlässigen Messungen vor. Der Grund dafür ist eine prinzipielle Schwierigkeit bei Intensitätsmessungen an Resonanzlinien. Nämlich die geringste Spur von Selbstabsorption in der Lichtquelle kann das Intensitätsverhältnis grob fälschen, und zwar in dem Sinne, daß die Intensitätsverhältnisse dem Werte 1 : 1 zustreben.

Das von Schüler und Keyston in der vorangehenden Arbeit gegebene Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Linie 2537 ist deswegen von großem Interesse, weil es unter Benutzung des von Aston gegebenen Mischungsverhältnisses der Hg-Isotopen und auf Grund von Intensitätsmessungen an *höheren* Hg-Linien gewonnen worden ist.

Zur theoretischen Deutung aller Experimente über Absorption von Resonanzstrahlung ist die Kenntnis der Hyperfeinstruktur der Resonanzlinie von höchster Wichtigkeit. Bei den vielen Absorptionsmessungen an der Hg-Linie 2537 hat man bisher immer angenommen, daß die fünf Komponenten dieser Linie gleich intensiv sind, und man hat auf Grund dieser Annahme aus den gemessenen Absorptionen die Oszillatorenstärke f bzw. die Lebensdauer τ dieser Linie berechnet. Diese Werte stimmten befriedigend überein mit Werten, die auf ganz andere Weise gefunden worden sind, nach Methoden, bei denen keinerlei Voraussetzung über die Hyperfein-

---

[1]) National Research Fellow, U. S. A.

[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 761, 1925; A. Schrammen, Ann. d. Phys. **83**, 1161, 1927.

struktur notwendig war[1]). Oder mit anderen Worten, wenn man diese einfache Annahme über die Hyperfeinstruktur der Linie 2537 macht, kann man unter Benutzung zuverlässiger f- bzw. τ-Werte Absorptionen berechnen, die mit den Experimenten befriedigend übereinstimmen.

In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, ob auch die neue von Schüler und Keyston angegebene Hyperfeinstruktur der Hg-Resonanzlinie 2537 mit den Absorptionsmessungen im Einklang ist. Wir wollen unserer Rechnung die von Ladenburg und Reiche[2]) definierte Linienabsorption zugrunde legen, d. h. wir betrachten als Lichtquelle eine gleichmäßig leuchtende homogene Hg-Dampfschicht von bekannter Temperatur, bekanntem Druck und bekannter endlicher Dicke, und als absorbierende Schicht eine nicht leuchtende, aber im übrigen mit der leuchtenden völlig identische Dampfschicht. Die Linienabsorption A_L ist dann durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$A_L = \frac{\int_0^\infty (1 - e^{-k_\nu l})^2 \, d\nu}{\int_0^\infty (1 - e^{-k_\nu l}) \, d\nu} . \tag{1}$$

k_ν ist der von der Frequenz ν abhängige Absorptionskoeffizient des Hg-Dampfes, l ist die Schichtdicke. Kopfermann und Tietze[3]) und Ladenburg und Levy[3]) haben unter der Voraussetzung, daß k_ν von der Form ist

$$k_\nu = k_0 e^{-\omega^2} \tag{2}$$

$$\left(\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_D} \sqrt{\ln 2}, \quad \Delta \nu_D = \text{Dopplerbreite}\right),$$

d. h. daß es sich um eine Einfachlinie mit Dopplerverteilung handelt, A_L als Funktion von $k_0 l$ berechnet.

Kennt man also den $k_0 l$-Wert einer Einfachlinie, so kann man sofort das zugehörige A_L angeben. Im Falle, daß man die Linienabsorption gleichzeitig an mehreren völlig voneinander getrennten Einfachlinien untersucht, ist der resultierende Absorptionswert $\bar{A}_L$ gegeben durch folgende Gleichung:

$$\bar{A}_L = \frac{I_1 A_L^{(1)} + I_2 A_L^{(2)} + \cdots}{I_1 + I_2 + \cdots} . \tag{3}$$

---

[1]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 616, 1930; P. H. Garrett u. H. W. Webb, Phys. Rev. **37**, 1686, 1931.

[2]) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ber. d. schles. Ges. f. vaterländ. Kultur, 21. Februar 1912.

[3]) H. Kopfermann u. W. Tietze, ZS. f. Phys. **56**, 604, 1929; R. Ladenburg u. S. Levy, ebenda **65**, 189, 1930.

$A_L^{(1)}$, $A_L^{(2)}$ usw. sind die zu den $k_0 l$-Werten der einzelnen Linien gehörigen Linienabsorptionen, I_1, I_2 usw. sind die relativen Intensitäten der Linien. Die Intensität einer von einer endlich dicken leuchtenden Schicht ausgestrahlten Linie ist gegeben durch

$$I = \text{Const.} \int_{-\infty}^{\infty} (1 - e^{-k_0 l e^{-\omega^2}})\, d\omega = \text{Const.}\, k_0 l S. \tag{4}$$

In der bereits genannten Arbeit von Ladenburg und Levy befindet sich eine Tabelle, die die Werte des Integrals aus Gl. (4) als Funktion von $k_0 l$ gibt. $k_0 l$ ist dort als C bezeichnet und das Integral als $C \cdot S$. Gl. (3) geht dann in folgende Form über

$$\bar{A}_L = \frac{[k_0 l S A_L]^{(1)} + [k_0 l S A_L]^{(2)} + \cdots}{[k_0 l S]^{(1)} + [k_0 l S]^{(2)} + \cdots}. \tag{5}$$

Gl. (5) zeigt, daß man $\bar{A}_L$ berechnen kann, wenn die $k_0 l$-Werte der einzelnen Linien bekannt sind.

Die Absorption der Hg-Linie 2537 kann behandelt werden als resultierende Absorption fünf einzelner Einfachlinien, deren $k_0 l$-Werte auf folgende Weise berechnet werden können. Aus dem von Schüler und Keyston gegebenen Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten folgen für die fünf $k_0 l$-Werte vier Gleichungen

$$[k_0 l]^{(1)} : [k_0 l]^{(2)} : [k_0 l]^{(3)} : [k_0 l]^{(4)} : [k_0 l]^{(5)} = 19{,}2 : 29{,}3 : 23{,}8 : 14{,}5 : 13{,}3. \tag{6}$$

Außerdem gilt die Gleichung

$$\int k_\nu l\, d\nu = \begin{cases} \dfrac{\pi e^2 f N l}{m c} \text{ [1]} \\ \dfrac{\lambda_0^2 N l g_2}{8 \pi \tau g_1} \text{ [2]} \end{cases} \tag{7}$$

(N Zahl der absorbierenden Atome pro Volumeneinheit, g_1, g_2 statistische Gewichte des unteren und oberen Zustandes). Das Integral auf der linken Seite der Gl. (7) ist in dem vorliegenden Falle die Fläche von fünf Dopplerkurven gleicher Breite mit den maximalen Ordinaten

$$[k_0 l]^{(1)},\ [k_0 l]^{(2)},\ [k_0 l]^{(3)},\ [k_0 l]^{(4)},\ [k_0 l]^{(5)}.$$

Daher ist

$$\int k_\nu l\, d\nu = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\, \Delta\nu_D \{[k_0 l]^{(1)} + [k_0 l]^{(2)} + [k_0 l]^{(3)} + [k_0 l]^{(4)} + [k_0 l]^{(5)}\} \tag{8}$$

---

[1]) R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 765, 1914.
[2]) R. C. Tolman, Phys. Rev. **23**, 693, 1924.

und schließlich

$$[k_0 l]^{(1)} + [k_0 l]^{(2)} + [k_0 l]^{(3)} + [k_0 l]^{(4)} + [k_0 l]^{(5)} = \begin{cases} \dfrac{2}{\Delta \nu_D} \sqrt{\dfrac{\ln 2}{\pi}} \cdot \dfrac{\pi e^2 f}{m c} \cdot N l \\ \dfrac{2}{\Delta \nu_D} \sqrt{\dfrac{\ln 2}{\pi}} \cdot \dfrac{\lambda_0^2 g_2}{8 \pi \tau g_1} \cdot N l. \end{cases} \tag{9}$$

Man kann also unter Annahme eines bestimmten Nl-Wertes, einer bestimmten Dopplerbreite $\Delta \nu_D$ und eines bestimmten f- bzw. τ-Wertes aus den Gl. (9) und (6) die fünf $k_0 l$-Werte und damit aus der Gl. (5) $\bar{A}_L$ berechnen.

Im folgenden wählen wir $\Delta \nu_D = 1{,}02 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$, das entspricht einer Temperatur von 20° C. Für f bzw. τ benutzen wir die von Ladenburg

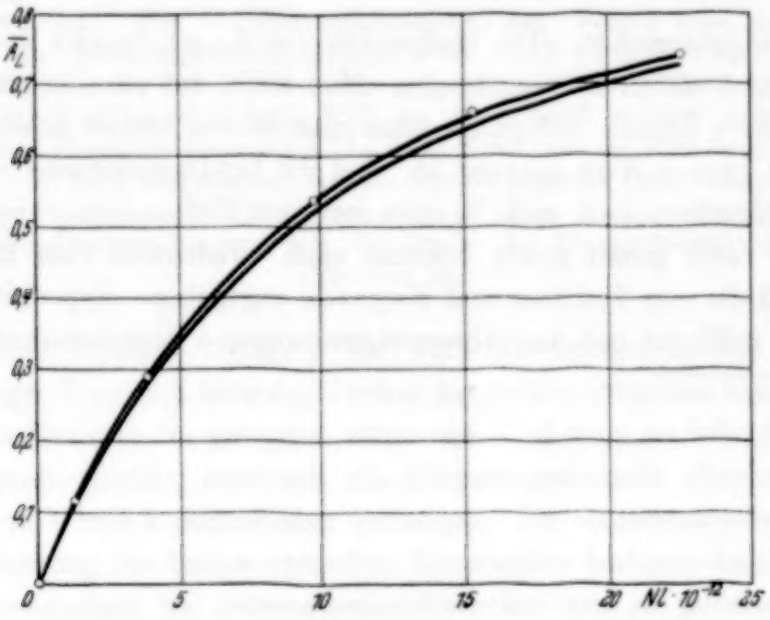


Fig. 1.
Obere Kurve: $\tau = 1{,}08 \cdot 10^{-7}$ oder $f = 0{,}0270$.
Untere Kurve: $f = 0{,}0255$ oder $\tau = 1{,}14 \cdot 10^{-7}$.
○ Meßpunkte von Kopfermann und Tietze.

und Wolfsohn[1]) und von Garrett und Webb[2]) angegebenen Werte. In Tabelle 1 sind für verschiedene Nl-Werte die mit dem von Garrett und Webb gegebenen τ-Wert $1{,}08 \cdot 10^{-7}$ sec berechneten $\bar{A}_L$-Werte, in Tabelle 2 die mit dem von Ladenburg und Wolfsohn gegebenen f-Wert 0,0255 berechneten $\bar{A}_L$-Werte zusammengestellt.

[1]) l. c.
[2]) l. c.

In Fig. 1 ist $\bar{A}_L$ als Funktion von Nl aufgetragen. Die obere Kurve entspricht der Tabelle 1, die untere der Tabelle 2. Zum Vergleich mit dem Experiment wollen wir die im hiesigen Institut ausgeführten Absorptionsmessungen von Kopfermann und Tietze[1]) heranziehen, weil deren Versuchsbedingungen den in der vorliegenden Rechnung gemachten

Tabelle 1.

$\tau = 1{,}08 \cdot 10^{-7}$ oder $f = 0{,}0270$

$Nl \cdot 10^{-12}$	$\bar{A}_L$
0,947	0,089
3,79	0,290
9,47	0,528
14,2	0,636
19,0	0,702

Tabelle 2.

$f = 0{,}0255$ oder $\tau = 1{,}14 \cdot 10^{-7}$

$Nl \cdot 10^{-12}$	$\bar{A}_L$
1,00	0,089
4,00	0,290
10,0	0,528
15,0	0,636
20,0	0,702

Annahmen entsprechen. Die Meßpunkte von Kopfermann und Tietze sind in Fig. 1 als Kreise eingetragen. Man sieht, daß sie sehr gut auf der oberen Kurve liegen. Allerdings kann man daraus keinen Schluß ziehen, welcher f- bzw. τ-Wert genauer ist, weil die Hg-Dampfdrucke und daher die bei Kopfermann und Tietze zu den Meßpunkten angegebenen Nl-Werte nicht genau genug bekannt sind. Jedenfalls aber kann man sagen, daß die von Schüler und Keyston angegebene Hyperfeinstruktur der Linie 2537 gut mit den Absorptionsmessungen übereinstimmt.

[1]) l. c.

Messungen am NaCl und KCl im Spektralbereich ihrer ultraroten Eigenschwingungen.

Von **R. Bowling Barnes**[1]) und **M. Czerny** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1931.)

NaCl und KCl werden im Hochvakuum verdampft und auf dünnen Celluloidmembranen aufgefangen. Die so erhaltenen dünnen Schichten von der Größenordnung 1 μ gestatten, die Strahlungsdurchlässigkeit dieser Materialien durch das ganze Nachbargebiet ihrer ultraroten Eigenschwingungen zu messen. Es wird gezeigt, daß diese Schichten im wesentlichen die gleichen optischen Konstanten ergeben, wie Platten, die durch Dünnschaben aus großen Kristallen erhalten wurden. Die Durchlässigkeitsmessungen liefern eine genaue Bestimmung der Haupteigenschwingungen von NaCl ($61{,}1 \pm 0{,}3\ \mu$) und KCl ($70{,}7 \pm 0{,}3\ \mu$). Außer den bereits früher gefundenen kleinen Eigenschwingungen beim NaCl bei $40{,}5\ \mu$ und beim KCl bei $47\ \mu$, wird je eine entsprechende weitere kleine Eigenschwingung bei $51\ \mu$ beim NaCl und bei etwa $60\ \mu$ beim KCl gefunden. Es wird besprochen, welche Bedeutung die Interferenzeffekte an den dünnen Platten auf die Messungsresultate haben und inwieweit die Stelle des Durchlässigkeitsminimums mit der Stelle der Eigenschwingung zu identifizieren ist.

In einer früheren Arbeit[2]) war versucht worden, einen möglichst vollständigen Überblick über den Verlauf der beiden optischen Konstanten n und k von Steinsalz im gesamten ultraroten Spektrum zu bekommen. Es sollte geprüft werden, inwieweit die Dispersionsformeln gleichzeitig den Verlauf von n und k darzustellen vermögen. Die experimentelle Methode zur Bestimmung der beiden optischen Konstanten bestand darin, daß das Reflexionsvermögen bei nahezu senkrechter Inzidenz an polierten ebenen Steinsalzflächen gemessen und gleichzeitig die Durchlässigkeit planparalleler Steinsalzplatten von geeigneter Dicke bestimmt wurde. Die Reflexionsmessungen ließen sich über das ganze Nachbargebiet der Eigenschwingung ausführen, dagegen ergab sich für die Durchlässigkeitsmessungen die Schwierigkeit, daß es nicht gelang, genügend dünne Platten herzustellen. Die dünnsten, mit einer Dicke von $8\ \mu$, erwiesen sich in dem Spektralbereich von etwa 46 bis $65\ \mu$ noch als zu undurchlässig. Diese Schwierigkeit ist in der vorliegenden Arbeit überwunden worden. Es wurde Steinsalz im

[1]) U. S. National Research Fellow.

[2]) M. Czerny, Messungen am Steinsalz im Ultraroten zur Prüfung der Dispersionstheorie, ZS. f. Phys. **65**, 600, 1930.

Hochvakuum verdampft und auf sehr dünnen Celluloidmembranen niedergeschlagen. Die so erhaltenen dünnen, klaren Schichten ließen Durchlässigkeitsmessungen in dem noch fehlenden Spektralbereich zu.

Herstellung der dünnen Schichten. Die Methode, durch Verdampfen im Hochvakuum dünne Schichten herzustellen, ist so häufig in letzter Zeit beschrieben worden, daß hier kurze Angaben genügen. Als Ausgangsmaterial dienten chemisch reine Präparate von Kahlbaum (NaCl und KCl). Das Salz wurde fein gepulvert auf einen schmalen Tantalblechstreifen, der zu einer Rinne gebogen war, aufgestreut. Durch schwaches elektrisches Glühen des Bleches wurde das Salz zuerst bei Atmosphärendruck auf das Blech aufgeschmolzen und dann erst im Vakuum (Größenordnung 10^{-4} mm Hg) verdampft. Es wurde auf dünnen Celluloidmembranen aufgefangen. Diese Membranen wurden etwa 0,1 μ dick gewählt, so daß sie im reflektierten Licht die Farbe Stahlgrau zeigten und noch nicht der erste Beginn von Strohgelb zu sehen war. Während des Bedampfens traten dann nacheinander die verschiedenen Interferenzfarben dünner Membranen auf und gestatteten die Beurteilung der Dicke. Wenn die Schichtdicke in die Größenordnung von 1 μ und mehr kommt, werden die Farben zu blaß und uncharakteristisch. Dann sieht man aber bei der Untersuchung des reflektierten Lichtes in einem Spektroskop dunkle Interferenzstreifen im kontinuierlichen Spektrum, aus deren Lage sich wieder die Dicke einfach berechnen läßt. Einen ersten groben Näherungswert für die Dicke erhält man aus der Regel, daß man im Spektrum etwa dreimal soviel dunkle Interferenzstreifen sieht als die Schicht in μ als Einheit gemessen dick ist. Auf diese Weise kann man also auch bei dickeren Schichten schon während des Bedampfens sich ein Urteil über die Dicke bilden.

Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke wurde die Bedampfung unterbrochen und vorsichtig Luft eingelassen. Dann wurde die Membran auf kleine Metallrahmen aufgezogen und im Exsikkator aufbewahrt oder gleich in die Ultrarotapparatur eingebaut, wo sie sich ebenfalls in stark getrockneter Luft befanden. Die reinen Salze NaCl und KCl ließen keine Erscheinungen beobachten, die als hygroskopische Störungen anzusprechen gewesen wären. Schichten dünner als etwa 0,5 μ waren immer glasklar und ganz einwandfrei. Wenn versucht wurde, dickere Schichten herzustellen, so trat an der freien Oberfläche eine merkliche Rauhigkeit in Erscheinung, die sich dadurch kenntlich machte, daß die Schichten in der Durchsicht etwas matt und in der Aufsicht etwas weißlich aussahen. Je dicker die Schicht gemacht wurde, um so stärker trat diese Störung auf. Beim Herstellen der dünnen Schichten durch Verdampfen hat man also

die umgekehrte Schwierigkeit als beim Dünnschaben. Im ersten Falle machte es Mühe, genügend dicke, im anderen Falle, genügend dünne Schichten herzustellen. Es glückte leider nicht, durch Bedampfen bis zur Dicke von 8 μ zu kommen und damit einen ganz direkten Vergleich mit den geschabten Schichten gleicher Dicke herzustellen. Aber es konnten gut brauchbare Schichten bis etwa 3,5 μ gewonnen werden, die einen Vergleich mit den früheren Schichten gestatteten, worüber im folgenden Näheres gesagt werden wird. Bei allen zur Messung benutzten Schichten war die besprochene Oberflächenrauhigkeit immer noch so gering, daß ihre Dicke mit Hilfe von Interferenzen im sichtbaren Licht bestimmt werden konnte, wenngleich auch die Deutlichkeit der Interferenzstreifen im Spektrum bei manchen Exemplaren merklich verschlechtert war. Da die Ultrarotmessungen mit etwa 100 mal längeren Wellen gemacht wurden, so dürfte die Rauhigkeit dort noch nicht ernstlich stören. Die Stärke der Rauhigkeit war natürlich auch abhängig von der Bedampfungsgeschwindigkeit und dem Vakuum. Bei dem Versuch, möglichst dicke Schichten zu erhalten, ergaben sich mitunter Exemplare, die bei der Untersuchung mit einer starken Lupe nicht homogen aussahen, sondern eine charakteristische Musterung aufwiesen. Interferenzstreifen waren bei ihnen im sichtbaren Licht kaum zu erkennen. Diese von vornherein als nicht einwandfrei zu bezeichnenden Schichten ergaben bei der Ultrarotuntersuchung etwas abweichende Resultate, worüber noch gesprochen werden wird.

Vergleich zwischen geschabten und aufgedampften NaCl-*Schichten.* In der zitierten früheren Arbeit waren im Spektralbereich von 35 bis 46 μ geschabte NaCl-Platten im Dickenintervall von 8 bis 24 μ untersucht worden. Unter Verwendung des ebenfalls ausgemessenen Reflexionsvermögens waren daraus die wahrscheinlichsten Werte von n und k berechnet und in der Tabelle 4 auf S. 622 zusammengestellt worden. Es wurden jetzt im wesentlichen mit der gleichen Apparatur und unter auch sonst gleichen Bedingungen wie früher Durchlässigkeitsmessungen in diesem Intervall mit aufgedampften Schichten gemacht. Die Schichtdicken waren aus Interferenzen im sichtbaren Licht zu 1,35, 1,7, 2,3, 3,4 und 3,6 μ bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 eingetragen. Ferner wurde die Durchlässigkeit für die Dicken 1,5, 2,5, 3,5, 8, 14 und 21 μ nach Formel (4) der zitierten Arbeit (S. 610) berechnet und als Punkte in Fig. 1 eingetragen. Die Übereinstimmung zwischen den aus den früheren Messungen berechneten Punkten und den neugemessenen Durchlässigkeitskurven scheint uns mit Ausnahme der Punkte bei 46 μ so gut zu sein, daß man daraus den Schluß ziehen kann, daß die durch Verdampfen herge-

stellten Schichten im wesentlichen sich gleichartig verhalten wie die aus dem großen Kristall durch Schaben gewonnenen Platten.

Zu den Abweichungen bei 46 μ ist zu bemerken, daß zunächst schon in der früheren Arbeit der Wert von n und k an dieser Stelle nicht sehr glücklich bestimmt worden ist und sich auch schlechter als bei den anderen Wellenlängen angeben ließ, weil nur die eine Dickenangabe 8 μ vorlag. In der Tat kann man Wertepaare von n und k bestimmen, die bei 8 μ Dicke zu größerer und bei den dünneren Schichten zu kleinerer Durchlässigkeit als Rechnungsresultat führen, doch war es nicht möglich, so gute Übereinstimmungen wie bei den anderen Wellenlängen zu erzielen. Wir vermuten, daß es sich hier nicht um ein prinzipielles Versagen der Formeln handelt, sondern daß der hohe Wert des Reflexionsvermögens und vor allem seine starke Änderung innerhalb des Spaltbreitenintervalls von reichlich 2 μ die Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung bedingt.

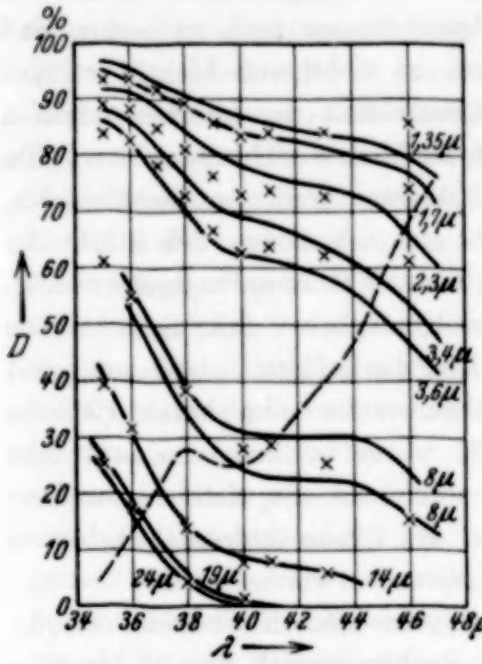


Fig. 1. Durchlässigkeit von NaCl.

Ausgezogene Kurven: Gemessene Durchlässigkeiten. Die fünf unteren Kurven beziehen sich auf geschabte Schichten, die fünf oberen Kurven auf aufgedampfte Schichten.

Gestrichelte Kurven: Gemessenes Reflexionsvermögen.

Punktreihen: Berechnete Durchlässigkeitswerte für 1,5 μ, 2,5 μ, 3,5 μ, 8 μ, 14 μ und 21 μ Schichtdicke.

Durchlässigkeitsmessungen am NaCl im Spektralbereich 35 bis 75 μ. In Fig. 2 sind die Ergebnisse von Durchlässigkeitsmessungen dargestellt. Die Schichten sind, wie oben angegeben, hergestellt durch Bedampfen von dünnen Celluloidmembranen mit Steinsalz. Ihre Dicke wurde durch Interferenzmessungen mit weißem Licht bestimmt. Die Ultrarotmessungen wurden mit der gleichen Apparatur ausgeführt, die bei den früher veröffentlichten Messungen benutzt wurde und dort näher beschrieben ist: Absorptionsfilter und Reststrahlenplatten zur Vorzerlegung der Strahlung, ein Gitterspektrometer zur Feinzerlegung und ein Mikroradiometer als Empfangsinstrument. Die Breite des ersten Spektrometerspaltes betrug 2,5, die des zweiten 3,0 mm. Die Gitterkonstante war 0,3997 mm, das Mikroradiometerfenster bestand aus einer 0,8 mm dicken Quarzplatte für die Messungen von 46 bis 75 μ und aus einer 2 mm dicken Paraffinplatte

für Messungen von 35 bis 46 μ. Zur Vorzerlegung der Strahlung diente ferner ein Rußfilter und je eine Reststrahlenplatte aus Strontianit für den Bereich 35 bis 46 μ, NaCl 46 bis 55 μ, KCl 55 bis 65 μ, KBr 65 bis 75 μ (über Fig. 2 eingetragen). Während bei der früheren Arbeit immer möglichst an zwei Reststrahlenplatten reflektiert wurde, haben wir diesmal nur an je einer Platte reflektieren lassen. Es zeigte sich, daß man dabei genügend zuverlässige Resultate erhält, wenn man jedesmal nur den Spektralbereich

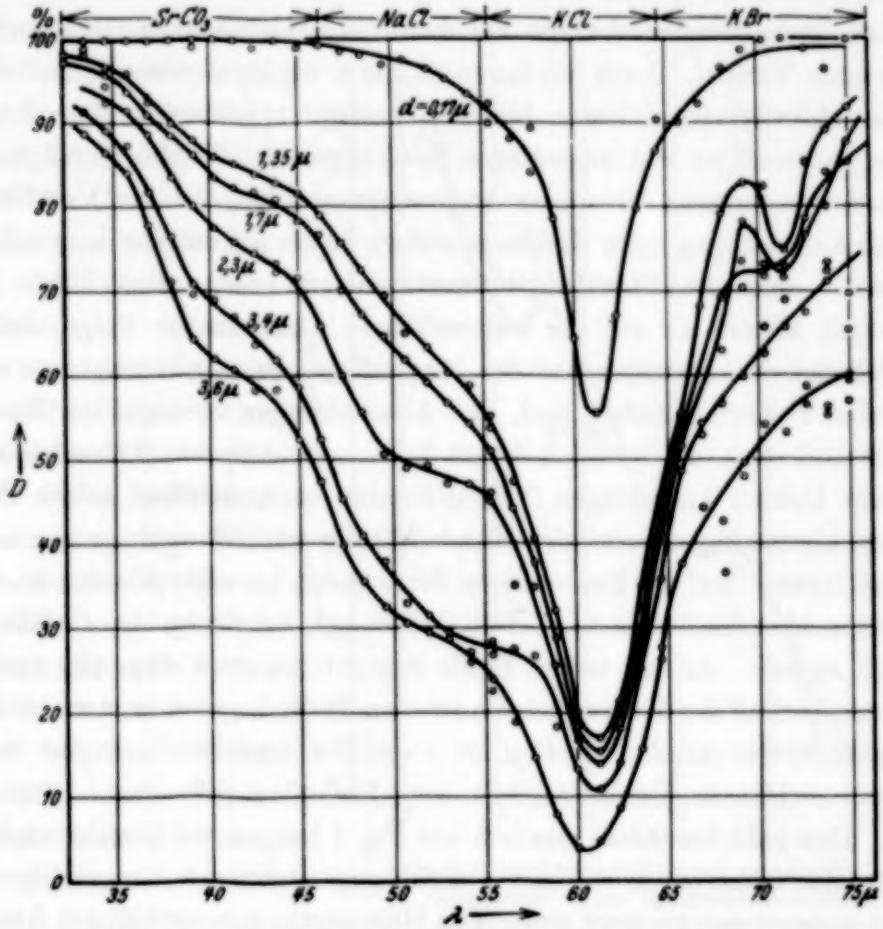


Fig. 2. Durchlässigkeit von NaCl.

zur Messung verwendet, der das breite Reflexionsmaximum der betreffenden Substanz umfaßt, in dem also die Änderung der Intensität der Strahlung mit der Wellenlänge möglichst klein ist. Es ergaben sich beim Beachten dieser Vorsichtsmaßnahme immer gut übereinstimmende Messungsresultate beim Übergang von einem Reststrahlenbereich zum anderen.

Das übersichtlichste und erfreulichste Resultat ergeben die Messungen an der 0,17 μ dicken Schicht. Es tritt praktisch nur ein Durchlässigkeitsminimum auf, bei $\lambda = 61{,}1 \pm 0{,}8\ \mu$, das, wie später gezeigt wird, praktisch

mit der Lage der Eigenschwingungsfrequenz zusammenfällt. Da das Minimum in seiner Breite durchaus vergleichbar mit der Spaltbreite ist und an den Kurven keine Spaltbreitenkorrektur angebracht ist, so muß es in Wirklichkeit noch wesentlich tiefer sein. Es verdient wohl auch als Kuriosum hervorgehoben zu werden, daß bei dieser dünnen Schicht in der Gegend von 40 μ Durchlässigkeiten von praktisch 100% gemessen wurden, obwohl das Reflexionsvermögen des kompakten Materials in diesem Spektralbereich 25% und mehr beträgt.

Die Durchlässigkeitskurven der dickeren Schichten zeigen einen komplizierteren Verlauf. Auch bei ihnen ist die Gestalt im wesentlichen durch das Durchlässigkeitsminimum bei 61 μ bestimmt. Aber in dem Anstieg auf der kurzwelligen und langwelligen Seite zeigen sich Ungleichmäßigkeiten. Beide Seiten müssen besonders besprochen werden, da die Verhältnisse auf der kurzwelligen Seite durchaus anders liegen als auf der langwelligen. Zunächst sind die Strahlungsintensitäten auf der langwelligen Seite wesentlich kleiner als auf der kurzwelligen. Das hat zur Folge, daß die Durchlässigkeitsmessungen auf der langwelligen Seite mit solchen experimentellen Fehlern behaftet sind, daß Abweichungen vom glatten Kurvenverlauf auftreten, die lediglich durch die unvermeidlichen Ablesefehler bei den sehr kleinen Ausschlägen (1 mm) bedingt sind, während solche Fehler auf der kurzwelligen Seite sich durch Mittelwertsbildungen genügend beseitigen lassen. Auf der kurzwelligen Seite treten bei allen Kurven an übereinstimmenden Stellen je zwei Haltestellen auf, bei denen das Gefälle sich typisch ändert. An der ersten Stelle beginnt bei etwa 41 μ ein merklich flacherer Verlauf der Kurve, bei der zweiten Stelle beginnt er etwa bei 51 μ. Die erste Störungsstelle bei 41 μ ist zweifellos identisch mit der in der früheren Arbeit in Durchlässigkeit und Reflexion gefundenen Störungsstelle. Dies geht besonders deutlich aus Fig. 1 hervor, wo Durchlässigkeitskurven der früheren Arbeit mit Durchlässigkeitskurven der vorliegenden Arbeit zusammengezeichnet sind. Der Haltepunkt scheint bei den früheren Messungen etwas deutlicher und ausgeprägter als bei den vorliegenden Messungen aufzutreten. Neu dagegen ist der zweite Haltepunkt bei 51 μ, der früher nicht gefunden wurde, da keine Durchlässigkeitsbeobachtungen in diesem Gebiet möglich waren. Daß hier nur Haltepunkte in den Durchlässigkeitskurven auftreten und keine Minima, liegt an ungenügendem Auflösungsvermögen des Spektrometers. Wenn man auf das direkt gemessene Grundspektrum und Durchlässigkeitsspektrum die bekannte Paschen-Rungesche Spaltbreitenkorrekturformel anwendet und daraus erneut eine Durchlässigkeitskurve berechnet, so ergeben sich in der Tat

kleine Minima an den Stellen der Haltepunkte. In Fig. 3 sind die Ergebnisse einer solchen Rechnung dargestellt. Die beiden Stellen sehen durchaus gleichartig aus. Es müßte daher bei einer formelmäßigen Darstellung der Dispersion auch diese neue Stelle berücksichtigt werden.

Da der 41 μ-Stelle ein sehr charakteristisches Nebenmaximum im Reflexionsverlauf bei etwa 38 μ entspricht, haben wir die früheren Messungen des Reflexionsvermögens darauf untersucht, ob nicht auch zu der 51 μ-Stelle eine entsprechende Störungsstelle im Reflexionsverlauf gehört. In der Tat sieht man in Fig. 9 der früheren Arbeit (S. 616), daß bei 48 μ eine solche Störung in den Meßpunkten angedeutet ist, während der ausgezogene Kurvenzug glättend über sie hinweggeht. Wir haben daher diese Reflexionsmessungen mit einem neuen Steinsalzpräparat, aber unter sonst gleichen Bedingungen wie früher wiederholt und die in Fig. 4 dargestellten Resultate erhalten. Wieder zeigte sich eine Störung von gleicher Art wie früher. Verglichen mit dem Reflexionsmaximum bei 38 μ, ist die Störung im Reflexionsverlauf bei 48 μ nur sehr gering und nahe der Grenze des eindeutig Erkennbaren. Nur im Zusammenhang mit der neu gefundenen Störungsstelle in der Durchlässigkeitskurve bei 51 μ scheinen uns diese Reflexionsbeobachtungen bemerkenswert. Aus der Tatsache, daß die Störungsstelle bei 48 μ sich so wesentlich weniger im Reflexionsverlauf bemerkbar macht als die Störungsstelle bei 38 μ, darf man nicht ohne weiteres schließen, daß sie schwächer sein muß. Beide überlagern sich dem Reflexionsverlauf, der durch die Hauptschwingung bei 61 μ bedingt ist,

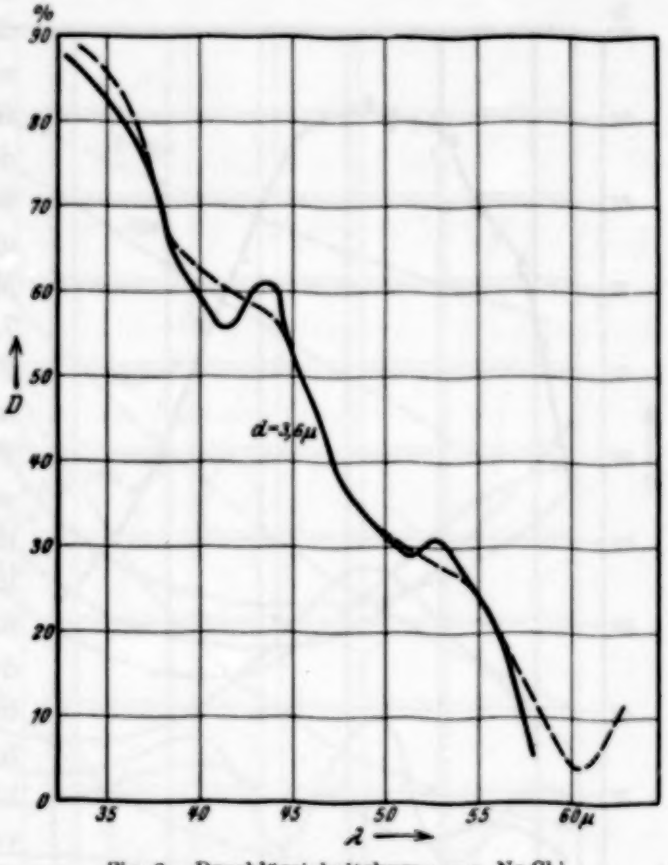


Fig. 3. Durchlässigkeitskurve von NaCl.
Gestrichelt: Ohne Spaltbreitenkorrektur.
Ausgezogen: Mit Spaltbreitenkorrektur.

liegen aber in verschiedenem Abstand von dieser Eigenschwingung und müßten sich daher verschieden stark bemerkbar machen, auch wenn sie gleich intensiv wären.

Diskussion der Interferenzeffekte. Ungleichmäßigkeiten in den Durchlässigkeitskurven können bekanntlich auch durch Interferenzeffekte in den Schichten hervorgerufen werden. In dem hier vorliegenden Falle kann man zeigen, daß nur auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung solche Effekte auftreten können, dagegen nicht auf der kurzwelligen. Der wesentliche Grund dafür ist der, daß der Brechungsindex auf der langwelligen Seite wesentlich größer als Eins ist (sein Maximum liegt beim Wert 7,5), auf der kurzwelligen Seite aber kleiner als Eins ist (Minimum etwa 0,2). Dadurch wird auf der langwelligen Seite die Wellenlänge im Material so verkleinert, daß auch bei Schichten, die wesentlich dünner als die Wellenlänge in Luft sind, durch Interferenzeffekte Unregelmäßigkeiten im Durchlässigkeitsverlauf entstehen können. Auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung ist dagegen die Wellenlänge im Material größer als in Luft und daher so groß gegenüber der Schichtdicke, daß durch die Interferenzeffekte keine Unregelmäßigkeiten in den Durchlässigkeitskurven verursacht werden können. Diese Überlegungen zeigen, daß die Ungleichmäßigkeiten im Verlauf der Durchlässigkeitskurven bei 41 und 51 μ nicht durch Interferenzeffekte hervorgerufen sind, andererseits glauben wir aber, daß die Unregelmäßigkeiten auf der langwelligen Seite, soweit sie nicht einfach auf Unsicherheiten der Messung beruhen, wohl durch Interferenzeffekte genügend erklärt sind. Damit steht auch im Ein-

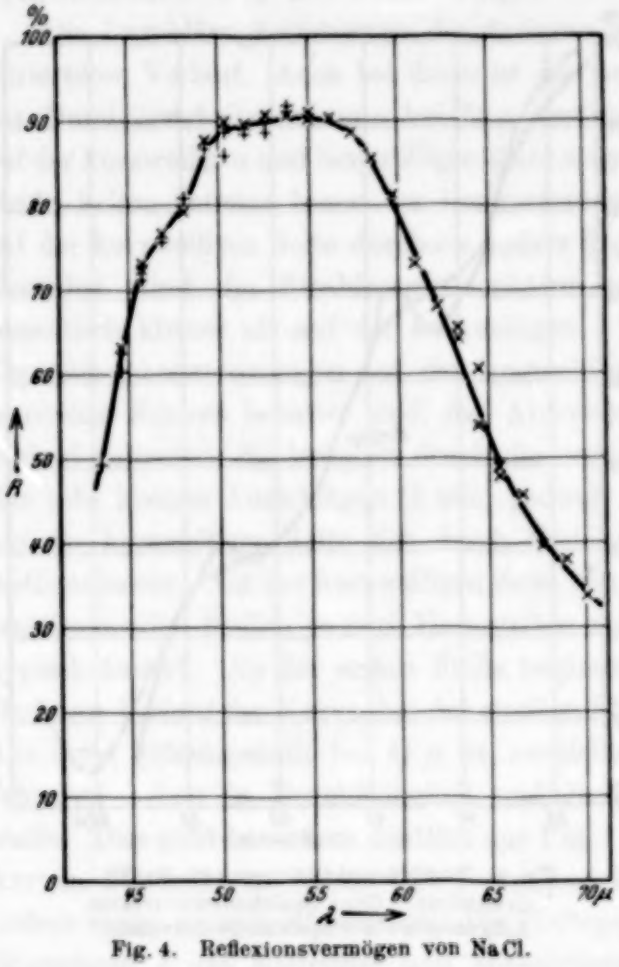


Fig. 4. Reflexionsvermögen von NaCl.

klang, daß wir bei einer nochmaligen Untersuchung des Verlaufs des Reflexionsvermögens im Gebiet von 60 bis 75 μ keine Unregelmäßigkeiten gefunden haben.

Um hinsichtlich der Größe der Unregelmäßigkeiten, die durch Interferenzeffekte in den Durchlässigkeitskurven entstehen können, Klarheit zu gewinnen, haben wir eine größere Anzahl Durchlässigkeitskurven nach der Formel (4) der früheren Arbeit (S. 610) berechnet. Die Werte der

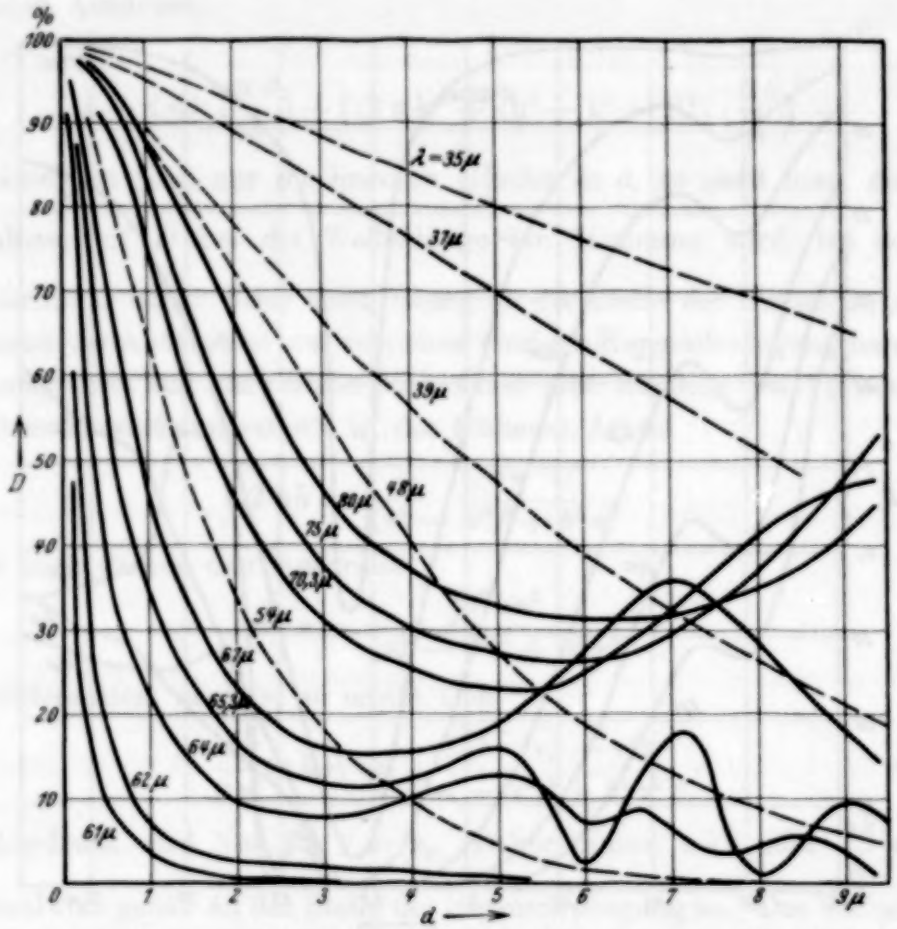


Fig. 5. Berechnete Durchlässigkeitskurven von NaCl als Funktion der Schichtdicke.
Ausgezogene Kurven: Für Wellen länger als die Eigenschwingung.
Gestrichelte Kurven: Für Wellen kürzer als die Eigenschwingung.

optischen Konstanten n und k und der daraus abgeleiteten Werte R und ψ haben wir aus den Dispersionsformeln (17) und (18) derselben Arbeit (S. 629) entnommen. Wie dort gezeigt wurde, gibt die zweigliedrige Dispersionsformel mit den Eigenschwingungen bei 61 und 40,5 μ in wesentlichen Zügen den Verlauf des Reflexionsvermögens richtig wieder. Aus rechnerischen Gründen wurde zuerst die Durchlässigkeit D als Funktion der Schichtdicke d bei ausgewählten Werten der Wellenlänge berechnet. Die Ergebnisse

dieser Rechnungen sind in Fig. 5 dargestellt. Um den Vergleich mit den beobachteten Kurven zu erleichtern, wurden auch noch die Durchlässigkeitswerte als Funktion der Wellenlänge bei ausgewählten festen Werten der Schichtdicke dargestellt. Dies ist in Fig. 6 geschehen. Die Figuren bestätigen das zuvor Gesagte.

Diskussion der Lage und Tiefe des Durchlässigkeitsminimums. Die letzten Figuren sind noch in anderer Hinsicht von Bedeutung. Sie zeigen,

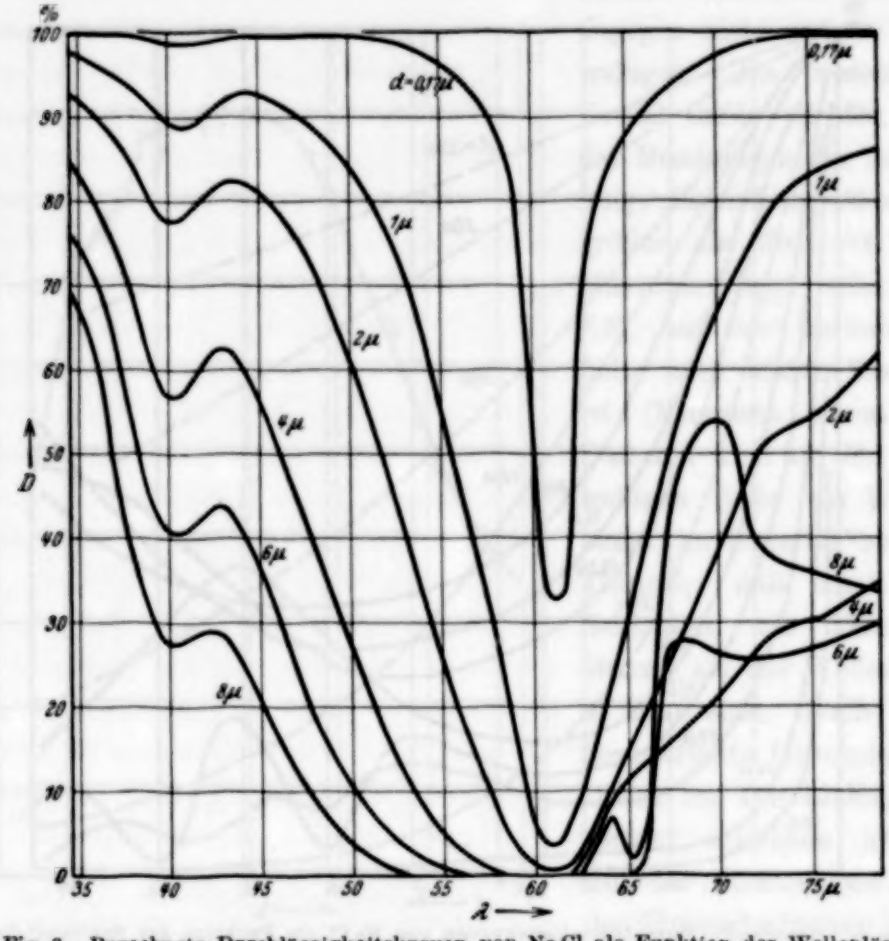


Fig. 6. Berechnete Durchlässigkeitskurven von NaCl als Funktion der Wellenlänge.

inwieweit man die Stelle minimaler Durchlässigkeit mit der Eigenschwingung identifizieren darf. Bei größeren Schichtdicken werden die Kurven unsymmetrisch, aber bei sehr dünnen Schichten liegt das Minimum praktisch an der Stelle der Eigenschwingung. Man hat dann also eine bequeme und direkte Methode zur Bestimmung der Eigenschwingung[1]).

[1]) Wir haben Messungen in Angriff genommen, um nach dieser Methode auch bei den anderen Alkalihalogenidkristallen die genaue Lage der ultraroten Eigenschwingungen zu bestimmen.

Da die Durchlässigkeit D nach Formel (4) der früheren Arbeit eine sehr komplizierte Funktion von n und k ist, so ist es nicht möglich, streng zu zeigen, ob und inwieweit das Minimum von D mit der Eigenschwingung zusammenfällt. Bis zu einem gewissen Grade bekommt man aber einen Einblick in die Verhältnisse, wenn man in der Formel für D die Exponentialfunktionen und trigonometrischen Funktionen nach Potenzen von d entwickelt. Geht man bis zu den quadratischen Gliedern, so erhält man den folgenden Ausdruck:

$$D = \frac{1}{1 + 4nk\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right) + [(2nk)^2 + (n^2 - k^2 - 1)^2]\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2 + \cdots}.$$

Berücksichtigt man nur die linearen Glieder in d, so sieht man, daß die Durchlässigkeit D bei der Wellenlänge ein Minimum wird, bei der $\frac{nk}{\lambda}$ ein Maximum wird. Dies trifft streng an der Stelle der Eigenschwingung ein, wenn die Absorption nur von einer einzigen Eigenschwingung herrührt. Der imaginäre Teil der Dispersionsformel gibt nämlich bei Verwendung derselben Bezeichnungen wie in der früheren Arbeit

$$2nk = \frac{Cb\nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2\nu^2}.$$

Bildet man daraus den Ausdruck

$$nk\nu = \frac{\frac{1}{2}Cb\nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2\nu^2}$$

und differenziert nach ν, so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial\nu}(nk\nu) = \frac{Cb\nu(\nu_0^4 - \nu^4)}{[(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2\nu^2]^2}.$$

Der Ausdruck wird Null für $\nu = \nu_0$. Daher nimmt $nk\nu$ oder $\frac{nk}{\lambda}$ seinen Maximalwert genau an der Stelle der Eigenschwingung an. Das Vorhandensein weiterer Eigenschwingungen wird nur eine unmerkliche Verschiebung des Maximums hervorrufen, wenn der Anteil der Absorption, der von diesen anderen Eigenschwingungen herrührt, an der Stelle $\nu = \nu_0$ klein ist gegenüber dem Anteil, der durch diese Eigenschwingung selbst bedingt ist. Bei hinreichend dünnen Schichten liegt also das Durchlässigkeitsminimum genau an der Stelle der Eigenschwingung.

Berücksichtigt man in der Durchlässigkeitsformel noch die oben angeführten quadratischen Glieder in d, so sieht man, daß hier der Ausdruck $\left(\frac{nk}{\lambda}\right)^2$ wieder auftritt, aber noch ein Glied $\frac{(n^2 - k^2 - 1)^2}{\lambda^2}$ hinzutritt.

Dieses zweite Glied erreicht nun nicht mehr an der Stelle $\nu = \nu_0$ ein Maximum, aber man sieht leicht, daß es sehr klein ist gegenüber dem ersten. Der Realteil der Dispersionsformel gibt nämlich

$$n^2 - k^2 = q + \frac{C(\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2\nu^2}.$$

An der Stelle $\nu = \nu_0$ wird daher $(n^2 - k^2 - 1)^2 = (q-1)^2$. Der Ausdruck ist klein gegenüber $(2nk)^2$. Im Falle des Steinsalzes ist $(q-1) = 1{,}33$ und $2nk = 85$. Infolgedessen nimmt auch das quadratische Glied in der Durchlässigkeitsformel sehr nahe der Stelle $\nu = \nu_0$ seinen Maximalwert an[1] [2]).

Mit dieser Vernachlässigung im quadratischen Gliede erhält man also für die Stelle $\nu = \nu_0$ die einfache Durchlässigkeitsformel

$$D_{\min} = \frac{1}{\left(1 + 2\pi nk\,\frac{d}{\lambda_0}\right)^2 + \cdots}.$$

Nach der Dispersionsformel hat $2nk$ für $\nu = \nu_0$ den Wert

$$\frac{C}{b\nu_0} = \frac{C\lambda_0}{cb}.$$

Es ergibt sich daher

$$D_{\min} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\pi}{c}\,\frac{C}{b}\,d\right)^2 + \cdots}.$$

Während also die Lage des Durchlässigkeitsminimums direkt den Wert von ν_0 ergibt, bekommt man aus der Tiefe des Minimums den Wert von c/b. Doch ist diese letztere Bestimmungsmethode vom experimentellen Stand-

[1]) Bei den Metallen ist im langwelligen Ultrarot $n = k$ und $n \gg 1$, daher folgt aus der oben gegebenen Durchlässigkeitsformel

$$D = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi nkd}{\lambda}\right)^2}.$$

Dieser Ausdruck ist von H. Murmann (ZS. f. Phys. **54**, 741, 1929) experimentell geprüft und bestätigt worden.

[2]) Wenn man Stellen schwacher Absorption untersucht, die sich nicht im Reflexionsvermögen bemerkbar machen, so ist ja allgemein üblich, die Stelle minimaler Durchlässigkeit mit der Stelle der Eigenschwingung zu identifizieren. Es liegt dann so, daß die Durchlässigkeitsformel sich auf die Form $D = e^{-4\pi kd/\lambda}$ reduziert. Das Durchlässigkeitsminimum tritt also ein, wenn k/λ ein Maximum erreicht. Da n sich bei so schwachen Absorptionsstellen nur unmerklich ändert, so nimmt k/λ an der gleichen Stelle seinen Maximalwert an wie $\frac{nk}{\lambda}$, und das ist die Stelle $\nu = \nu_0$.

punkte aus ungeschickt, weil es sehr schwer ist, den Wert von D_{min} genau zu messen.

In der Fig. 7 ist dargestellt, inwieweit die gemessene Lage und Gestalt der Durchlässigkeitskurve bei 61 μ für eine 0,17 μ dicke Schicht übereinstimmt mit der aus der zweigliedrigen Dispersionsformel (17) und (18) der früheren Arbeit (S. 629) berechneten Durchlässigkeitskurve. In der Lage und Breite ist die Übereinstimmung gut, dagegen geht die gemessene Kurve nicht tief genug herunter. Wenn man nach der bekannten Paschen-Runge-Formel Spaltbreitekorrekturen berechnet[1]), so erhält man die gestrichelte Kurve, die, wie zu erwarten, tiefer herunterführt. Der verbleibende Unterschied dürfte zum Teil zurückzuführen sein auf mangelhafte Reinheit des Gitterspektrums, soweit sie nicht schon durch die obige Korrektur berücksichtigt wird, und auf Fehler in der Dickenbestimmung. Zum anderen Teil dürfte es an der benutzten Dispersionsformel liegen, die ja noch nicht ganz quantitativ stimmt.

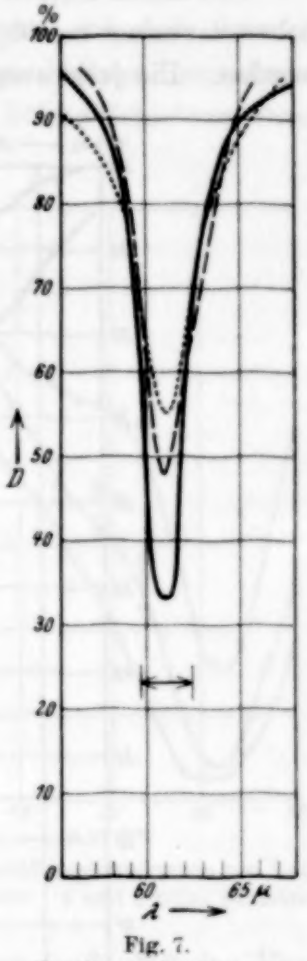


Fig. 7.
Durchlässigkeitskurven für NaCl bei 0,17 μ Schichtdicke. Ausgezogene Kurve: Berechnet nach Dispersionsformel. Punktierte Kurve: Gemessen, ohne Spaltkorrektur. Gestrichelte Kurve: Gemessen, mit Spaltkorrektur.

Vergleichsmessungen am KCl. Wie in der früheren Arbeit wurden auch hier jetzt Vergleichsmessungen an KCl-Schichten gemacht, die sich in ganz derselben Weise wie die NaCl-Schichten durch Verdampfen im Hochvakuum herstellen ließen. Die Fig. 8 zeigt einige damit erhaltene Durchlässigkeitskurven. Das wichtigste Resultat ist zunächst wieder die genaue Bestimmung der Lage der Eigenschwingung. Die Ausmessung des Durchlässigkeitsminimums in dem linken und rechten Spektrum erster Ordnung ergab den Wert $\lambda_0 = 70{,}7 \pm 0{,}3\ \mu$. Er ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert $\lambda_0 = 70{,}23\ \mu$, den Fuchs und Wolff[2]) aus dem Verlauf der Dispersion im kurzwelligen Ultrarot

[1]) Die Spaltbreitenkorrektur konnte nicht ganz in vollem Maße angebracht werden. Es konnte nur bis zu den Differenzen zweiter Ordnung gerechnet werden, während die höheren Differenzen wahrscheinlich auch noch merkliche Beiträge geliefert hätten.

[2]) ZS. f. Phys. **46**, 517, 1928.

und dem Wert der Dielektrizitätskonstanten errechnet haben. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß in der Dispersionsformel von Fuchs und Wolff die kleinen Eigenschwingungen, die der Sylvin außer der Haupteigenschwingung besitzt, noch nicht berücksichtigt sind.

Von diesen kleinen Eigenschwingungen war die eine, die ein Reflexionsnebenmaximum bei 46 μ erzeugt, bereits in der früheren Arbeit beobachtet worden. Die jetzt ausgeführten Durchlässigkeitsmessungen zeigen auf der

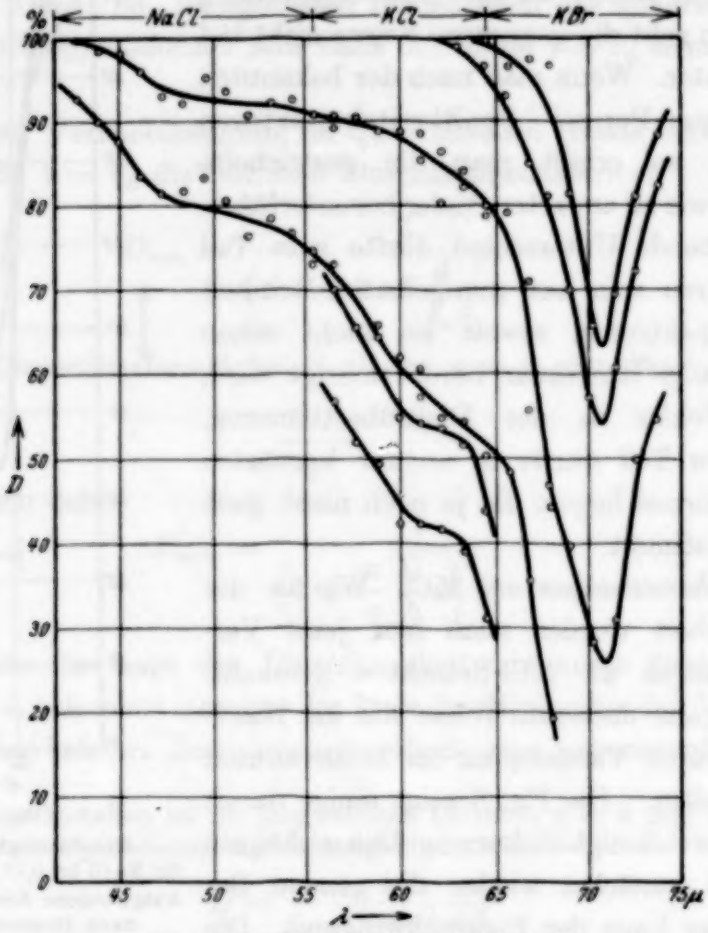


Fig. 8. Durchlässigkeitskurven für KCl.

kurzwelligen Seite zwei Haltepunkte, die in ihrer allgemeinen Gestalt den beim NaCl erhaltenen entsprechen. Der erste Haltepunkt beginnt etwa bei 47 μ, der zweite bei 60 μ.

Die Frage nach der physikalischen Natur der kleinen Eigenschwingungen beim NaCl und KCl bleibt zunächst gänzlich offen. Für eine Stellungnahme dazu scheint es uns wichtig, den Verlauf des Extinktionskoeffizienten für Wellen länger als 100 μ noch einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Wie die Fig. 17 der früheren Arbeit (S. 627) zeigt, liegen einzelne k-Werte noch

reichlich weit ab von einem glatten Kurvenzug (und zwar zu hoch) und es wird daher zu untersuchen sein, ob nicht auch noch in diesem Gebiet weitere kleine Eigenschwingungen auftreten. Erst die Vervollständigung des experimentellen Materials in dieser Hinsicht wird es vielleicht ermöglichen, eine Antwort auf die Frage zu geben.

Wie eingangs erwähnt, wurden die Salzschichten bei dem Versuch, sie möglichst dick zu machen, oft trübe und zeigten bei der Betrachtung mit der Lupe eine grobe, unregelmäßige Struktur. Solche Schichten waren natürlich für die hier vorliegenden Zwecke unbrauchbar, weil sie durch Streueffekte und die undefinierte Schichtdicke keine direkten Rückschlüsse auf die optischen Konstanten zulassen. In Fig. 9 sind einige Kurven dargestellt, die mit solchen Schichten erhalten wurden. In der wesentlichen Gestalt stimmen sie mit den früheren Kurven überein, ein Unterschied besteht aber darin, daß die Haltepunkte der kleinen Eigenschwingungen fast gar nicht bei ihnen auftreten. Es wäre natürlich von großem Interesse, wenn man daraus folgern könnte, daß die kleinen Eigenschwingungen bei dieser Struktur der Salzschichten nicht auftreten. Wir glauben aber, daß man diesen Schluß nicht ohne weiteres ziehen darf, sondern wohl eher annehmen muß, daß das Überwiegen von Streueffekten, die in anderer Weise von den optischen Konstanten abhängig sind, zur Glättung der Kurven führte.

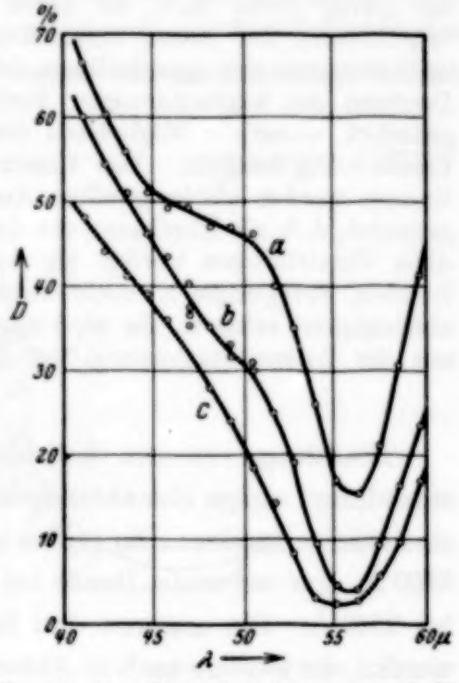


Fig. 9[1]). Durchlässigkeitskurven von NaCl. *a* klare Schicht. *b* und *c* trübe Schichten.

Zur Beschaffung von Apparaten und Materialien stellte uns die Helmholtz-Gesellschaft Geldmittel zur Verfügung, für die wir ihr unseren Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Reichstagsufer 7/8.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur*: Unter Fig. 9 sind durch ein Versehen die Wellenlängen um 5 μ falsch angegeben, vgl. Fig. 2.

Zur Deutung der Quecksilberbanden.

Von **Heinrich Kuhn** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1931.)

Die von Lord Rayleigh im langwelligen Ultraviolett gefundenen diffusen Bandenserien werden als Fluktuationen im Sinne einer früher entwickelten Auffassung gedeutet. Der obere Zustand der „core"-Serie (d. h. der durch den Kern der Linie 2537 erregten Serie) wird dem $^3P_0$-Zustand, der obere Zustand der „wing"-Serie (d. h. der durch andere Wellenlängen erregten Serie) dem $^3P_1$-Zustand des Atoms zugeordnet. Die Extrapolation liefert eine Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls von 1 kcal $\pm$ 50%. Die Winanssche Deutung der kantenförmigen Verbreiterung von Absorptionslinien wird abgeändert, wobei die Möglichkeit der Dissoziationswärmebestimmung aus dieser Erscheinung fortfällt. Das Kontinuum bei 3300 Å und das blaugrüne Kontinuum werden als langwellige Ausläufer der wing-Serie bzw. der core-Serie gedeutet, d. h. als Übergänge von den betreffenden Potentialminima aus. Durch diese Vorstellungen werden gleichzeitig die Eigenschaften der verschiedenen Banden, Erregungsart, Auslöschbarkeit, Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit erklärt. Es wird allgemein diskutiert, wieweit es berechtigt ist, aus der Intensitätsabnahme der Bandenabsorption auf Dissoziationswärmen zu schließen.

Einleitung. In dem Wellenlängengebiet $\lambda > 2537$ Å zeigt der Quecksilberdampf einige charakteristische, schon seit langer Zeit bekannte kontinuierliche Banden: Die beiden intensiven, breiten Kontinua bei 4800 und 3300 Å, eine schwache Bande bei 2650 und eine intensive, schmale Bande bei 2540 Å. Die ersteren drei Banden sind nur in Emission beobachtet worden, die letztere auch in Absorption. Außer diesen leicht beobachtbaren Erscheinungen wurden von Lord Rayleigh[1]) in den letzten Jahren weniger intensive Züge von diffusen Banden gefunden, deren Zugehörigkeit zu dem Quecksilber durch die neuen Arbeiten von Lord Rayleigh sichergestellt ist.

Daß diese Banden ebenso zu deuten sind wie die vom Verfasser behandelten[2]) „Fluktuationen", die im kurzwelligeren Gebiete im Quecksilber und bei vielen anderen Molekülen auftreten, wurde schon damals vermutet. Das Vorliegen einer einfachen Folge von Banden, die Größe ihrer Frequenzabstände und der Verlauf ihrer Zunahme nach langen Wellen hin (Divergenz) führten zu dieser Annahme.

Inzwischen sind durch die neuen Arbeiten Lord Rayleighs und anderer Autoren die Entstehungsbedingungen und die Struktur dieser Fluktuationen

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 702, 1927; **132**, 650, 1931; s. dort auch weitere Literatur.

[2]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930.

soweit geklärt worden, daß ein eingehenderes Verständnis der Banden und ihres Entstehungsmechanismus möglich ist. In Teil I der folgenden Arbeit soll gezeigt werden, wie aus der Struktur der beiden beobachteten Fluktuationszüge auf ihre Deutung geschlossen werden kann, und wie sich daraus gleichzeitig eine Bestimmung der Dissoziationswärme des normalen Hg_2-Moleküls ergibt. In Teil II sollen auf Grund dieser Deutung die Entstehungsbedingungen dieser Fluktuationen und ihr Zusammenhang mit den intensiven, kontinuierlichen Banden diskutiert werden.

I. In einer früheren Arbeit[1]) (im folgenden stets mit l. c. bezeichnet) wurde gezeigt, daß die Kombination eines gebundenen Molekülzustandes mit einem Abstoßungsterm keineswegs immer ein strukturloses, breites Kontinuum (wie z. B. das Wasserstoffkontinuum) ergibt. Die Betrachtung der Intensitätsverteilung auf Grund des Franck-Condonschen Prinzips ergab vielmehr folgendes (Fig. 1): Die Übergänge von den kernfernen Umkehrpunkten $B, C, D, \ldots$ der Oszillationszustände ergeben wegen der Flachheit der Abstoßungskurve in dem Gebiet $B', C', D' \ldots$ und der entgegengesetzten Richtung der beiden Kurven (I steigend, II fallend) einzelne schmale, spektral auseinandergelegte Kontinua, deren Wellenlängen durch die Vertikalabstände $BB', CC' \ldots$ gegeben sind. Sie erzeugen so eine Reihe von Fluktuationen, deren Frequenzabstände (gegen eine Laufzahl äquidistant aufgetragen) eine Kurve ergeben, die nach kurzen Wellen hin in die angenähert geradlinige Kurve der Schwingungsquanten von I übergeht. An der langwelligen Seite steigt sie durch die immer größer werdende Neigung der Kurve II schnell (und nicht linear!) zu Werten von $\Delta\nu$ an, die bei weitem größer sind als die Schwingungsquanten. Die Erscheinung wurde als „Divergenz" oder, nach der anderen Richtung hin betrachtet, als „Pseudokonvergenz" bezeichnet.

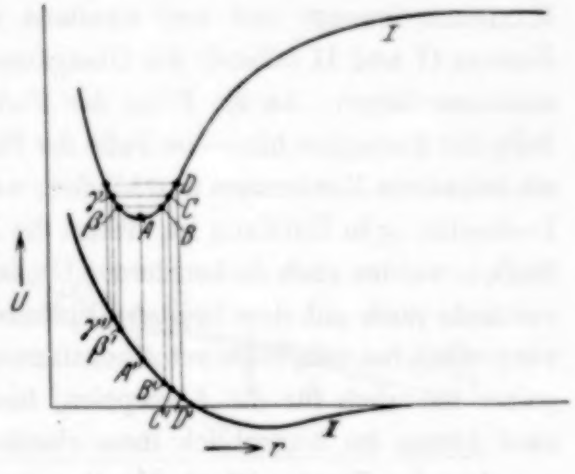


Fig. 1.

L. c. wurde weiterhin gezeigt, daß diese Schlüsse auch bei genauerer, wellenmechanischer Betrachtung im wesentlichen bestehen bleiben, nur muß man außer der monotonen Folge von Banden noch schwächere Neben-

[1]) H. Kuhn, l. c.

maxima erwarten, für deren Vorhandensein auch Andeutungen vorliegen. Natürlich wird es sich niemals um reine Abstoßungskurven handeln können. Mindestens die Polarisationskraft muß stets ein schwaches Potentialminimum auch in der Abstoßungskurve erzeugen, das um so tiefer ist, je stärker polarisierbar die Atome sind. Ist dieses Minimum hinreichend flach, so setzen sich die Fluktuationen aus dem Kontinuum in das strukturierte Gebiet hinein fort und überlagern sich der feineren Kantenstruktur als Intensitätsschwankungen. Dieser Fall liegt z. B. bei TlJ vor (vgl. l. c.).

Die Übergänge von dem nichtschwingenden Zustand A und von den kernnahen Umkehrpunkten $\beta, \gamma \ldots$ werden zu einem einzigen, breiten Kontinuum zusammenfließen, weil erstens die Kurve II in diesem Gebiete viel steiler ist und dadurch jeder einzelne Schwingungszustand ein breiteres Maximum erzeugt und weil zweitens wegen der gleichen Richtung der Kurven (I und II fallend) die Übergänge AA', $\beta\beta'$, $\gamma\gamma'$, ... spektral nahe zusammenliegen. An die Folge der Fluktuationen muß sich also nach der Seite der Divergenz hin — im Falle der Fig. 1 nach den langen Wellen hin — ein intensives Kontinuum anschließen, was in allen bekannten Fällen mit der Beobachtung in Einklang ist. Wenn die Kurve II verhältnismäßig steil verläuft, so werden auch die kernfernen Umkehrpunkte der tiefsten Schwingungszustände noch mit dem breiten Kontinuum zusammenfließen. Das ist z. B. vermutlich bei dem Wasserstoffkontinuum der Fall. Dieselben Überlegungen gelten natürlich für die Absorption, hier wird der Anfangszustand durch zwei Atome im Augenblick ihres elastischen Zusammenstoßes dargestellt.

Aus der Einatomigkeit des Quecksilberdampfes[1]) wissen wir, daß der Grundzustand des Hg_2 jedenfalls durch eine Abstoßungskurve mit einem Potentialminimum von der Größenordnung der van der Waalsschen Kräfte, also von wenigen Kilogrammkalorien dargestellt werden muß. Im Emissionsspektrum von Quecksilberdampf (und ebenso in allen anderen wesentlich einatomigen Gasen) werden wir also Fluktuationen des besprochenen Typus mit Divergenz nach der langwelligen Seite hin und anschließende Kontinua mit Sicherheit erwarten. Denn daß sich unter den angeregten Zuständen wenigstens einige mit festerer Molekülbindung befinden, ist von vornherein anzunehmen.

Der allgemeine Charakter der Bandenspektren von Quecksilber und verwandten Metalldämpfen stimmt mit diesen Vorstellungen überein[2]):

---

[1]) Vgl. R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 632, 1930.

[2]) Vgl. z. B. die neuere Arbeit von H. Hamada, Phil. Mag. **12**. 50, 1931. Die von ihm beobachteten Banden sind anscheinend mit der w-Serie identisch. Sie werden wie hier dem $^3P_1$-Zustand zugeordnet.

Sie bestehen aus einigen starken, kontinuierlichen Banden und aus Zügen von Fluktuationen. Ein schwaches, diskretes Spektrum mit Kantenstruktur ist nur in dem Gebiete zwischen 2340 bis 2297 Å im Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes von Lord Rayleigh gefunden und vom Verfasser qualitativ gedeutet worden[1]).

Im langwelligen Spektralgebiet wurden im Quecksilberdampf zwei Serien von Fluktuationen gefunden, von denen eine in Absorption und Emission, die andere nur in Emission beobachtet wurde. Sie seien im Anschluß an Lord Rayleigh als *c*-Serien (core-series) und *w*-Serien (wing-series) bezeichnet. In Fig. 2 sind ihre Frequenzdifferenzen als Funktion der Laufzahl graphisch aufgetragen. Kreuze bedeuten die *w*-Serie, Kreise

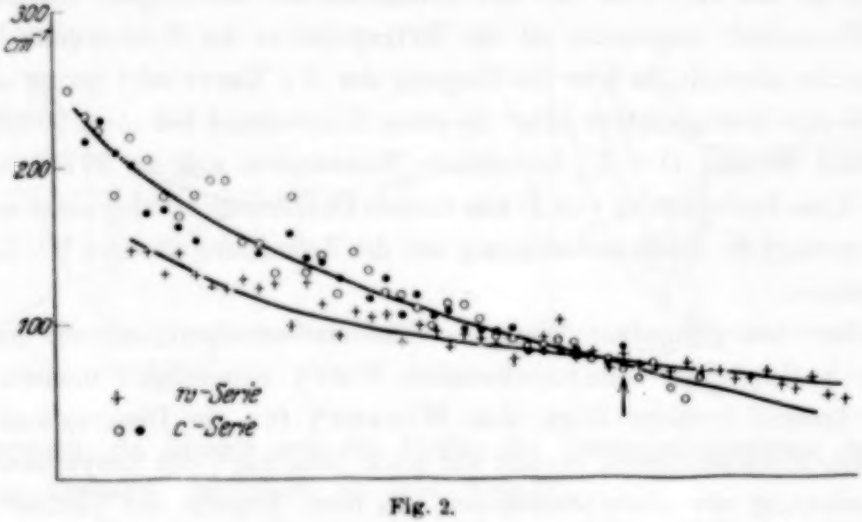


Fig. 2.

die *c*-Serie nach Lord Rayleigh, Punkte die *c*-Serie nach Messungen von Volkringer[2]). Die beiden Kurven sind so zur Deckung gebracht, daß die mit einem Pfeil bezeichnete Stelle in beiden Kurven die gleiche Frequenz (37300 cm^{-1}) bedeutet. Es ist deutlich erkennbar, daß die Kurven sich schneiden und verschiedenen Konvergenzgrenzen zustreben. An den langwelligen Enden ist eine Andeutung einer „Divergenz" (Krümmung der Kurve) zu erkennen. Für den langen geradlinigen Teil der Kurven kann man annehmen, daß sich die Divergenz nicht mehr bemerkbar macht, daß man es hier also mit Übergängen zu dem praktisch wagrechten Stück der Kurve II zu tun hat. Die $\Delta\nu$-Kurve stellt hier den wirklichen Verlauf der Schwingungsquanten dar, die Extrapolation muß als Konvergenz den Wert

$$h \cdot \nu_c = D + E$$

[1]) H. Kuhn, Die Naturwissensch. **16**, 352, 1928.
[2]) H. Volkringer, Ann. de phys. (10) **14**, 15, 1930.

liefern, wo D die Dissoziationswärme des Normalzustandes und E die Atomanregung ist. Für die letztere kann der $^3P_2$-Zustand nicht in Frage kommen, weil man sonst eine Dissoziationswärme von mindestens $^1/_2$ Volt annehmen müßte, was von vornherein auszuschließen ist (vgl. S. 465). Wir werden also zwangsläufig dazu geführt, für die beiden Fluktuationszüge $E_1 = 1\,^1S - 2\,^3P_0 = 4{,}66$ und $E_2 = 1\,^1S - 2\,^3P_1 = 4{,}86$ Volt anzunehmen. Die Extrapolation läßt sich für die c-Banden recht genau vornehmen und führt zu einem Werte $\nu_c = 38070\ \mathrm{cm}^{-1}$, entsprechend 4,70 Volt, was nach Subtraktion von $E_1 = 4{,}66$ Volt den Wert $D = 0{,}04$ Volt $= 1$ kcal liefert. Wegen der Kleinheit von D dürfte dieser Bestimmung eine Unsicherheit von etwa 50% zuzuschreiben sein; die letzte, beobachtete Bande ist um 0,05 Volt von der extrapolierten Konvergenz entfernt.

Wesentlich ungenauer ist die Extrapolation der Konvergenz bei den w-Banden möglich, da hier die Neigung der $\Delta\,\nu$-Kurve sehr gering ist. Die geradlinige Extrapolation führt zu einer Konvergenz bei etwa $39300\ \mathrm{cm}^{-1}$, während die aus $D + E_2$ berechnete Konvergenz sich zu $39740\ \mathrm{cm}^{-1}$ ergibt. Eine Bestimmung von D aus diesem Bandenzug ist also nicht möglich, doch genügt die Übereinstimmung, um die Zuordnung zu dem $^3P_1$-Zustand zu sichern.

Der oben gefundene Wert der Dissoziationswärme stimmt mit dem Franck-Grotrian-Koernickeschen Wert[1]) hinreichend überein. Der etwa dreimal größere Wert, den Winans[2]) für die Dissoziationswärme des Hg_2-Moleküls findet, beruht auf einer Deutung[3]) der unsymmetrischen Verbreiterung der Absorptionslinien, die nach Ansicht des Verfassers eine Modifikation[4]) erfordert: Offenbar wird für eine Kurve I (Fig. 3) die zu fester Molekülbildung führt, die Anziehungskraft in jedem Kernabstande größer sein als für Kurve II, die den elastischen Stoß zweier Hg-Atome darstellt. Es wird also auch für jeden Kernabstand r die Kurve I tiefer unter dem zugehörigen Atomniveau liegen als II. Ein Übergang von II nach I kann daher, da nach dem Franck-Condonschen Prinzip nur senkrechte Übergänge erlaubt sind, nur eine langwellige Verbreiterung der Atomlinie ergeben. Eine kurzwellige Verbreiterung kann nur durch Übergang von II auf eine Abstoßungskurve Ia ermöglicht werden. Bei geeigneter Form der Potentialkurven (wie z. B. in Fig. 3 gezeichnet) entsteht dann eine kurz-

[1]) E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.
[2]) J. G. Winans, Phys. Rev. **37**, 897, 1931.
[3]) J. G. Winans, Phil. Mag. **7**, 555, 1929.
[4]) Diese neue Deutung wird durch experimentelle Befunde an anderen Metalldämpfen gestützt, die in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt werden.

wellige Kante, die genau der kurzwelligen Grenze entspricht, die die l. c. behandelten Absorptionsspektren der Thalliumhalogeniddämpfe zeigen, etwas weniger scharf auch einige Alkalihalogeniddämpfe. Bei anderer Form der Kurven (Ia und II vertauscht) entsteht eine langwellige Grenze, wie sie z. B. Loomis und Nile[1]) im Na-Spektrum nachgewiesen und gedeutet haben. Wesentlich ist dabei, daß, wie l. c. gezeigt wurde, das Franck-Condonsche Prinzip um so schärfer gilt, je flacher die Potentialkurven sind. Im hier vorliegenden Falle der Polarisationsmoleküle werden daher die Kanten besonders scharf. Nach dieser modifizierten Deutung liefert der Abstand der Kante von der Linie natürlich nicht die Dissoziationswärme.

Die verhältnismäßig große Intensität der Banden im Emissionsspektrum des Quecksilbers steht zu der Kleinheit von D keineswegs in

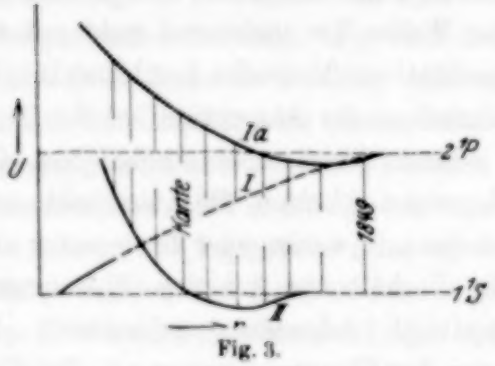


Fig. 3.

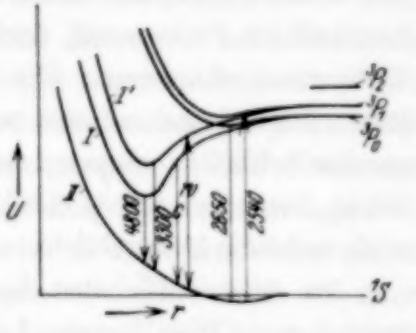


Fig. 4.

Widerspruch, da hierfür nur die Größe der Dissoziationswärme im angeregten Zustand wesentlich ist (vgl. Teil II).

Der von Mrozowski[2]) gefundene Wert von $D = 17$ kcal muß jedenfalls aus der Diskussion ausgeschieden werden, da er mit der aus Dampfdichte und spezifischer Wärme erschlossenen Einatomigkeit des Quecksilberdampfes nicht vereinbar ist (vgl. Ladenburg und Wolfsohn, l. c.).

II. Aus der in I ausgeführten Betrachtung der Struktur der Fluktuationen ergab sich die Deutung der c-Banden und der w-Banden, die in Fig. 4 schematisch dargestellt ist. Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich aus dieser Deutung zwangslos ein Verständnis der experimentellen Bedingungen, unter denen die Banden beobachtet wurden, und gleichzeitig die Zuordnung der Kontinua 4800 und 3300 Å ergibt. Die einzigen Annahmen, die dazu gemacht werden müssen, sind folgende:

1. Die angeregten Molekülzustände des Hg_2 können überhaupt Atomzuständen ($^3P_{0,1,2}$) gesondert zugeordnet werden, so daß sie bei Steigerung

[1]) F. W. Loomis u. S. W. Nile, Phys. Rev. **32**, 873, 1928.
[2]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **55**, 338, 1929.

der Oszillationsenergie in ein normales Hg-Atom und ein Atom in einem bestimmten dieser Zustände zerfallen. Bei der relativ großen Multiplettaufspaltung in Hg wird man diese Annahme in Analogie zu den Halogenmolekülen als berechtigt ansehen.

2. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand zu dem P_0 zugeordneten Zustand ist kleiner als die zu dem P_1 zugeordneten Zustand. (Man kann das so auffassen, daß sich das im Atom geltende Auswahlverbot noch bemerkbar macht, wenigstens bei großen Kernabständen.)

Die Deutung der Versuche Lord Rayleighs ergibt sich dann folgendermaßen: In Absorption werden nur die w-Banden beobachtet. Da die c-Banden im gleichen Spektralgebiet liegen, genügt eine nur wenig kleinere Übergangswahrscheinlichkeit, um sie unbeobachtbar zu machen. Die Stärke der Absorption der w-Banden sollte mit steigender Temperatur am kurzwelligen Ende wenig, nach langen Wellen hin mehr und mehr mit der Temperatur zunehmen. Die rein qualitativen Versuche Lord Rayleighs lassen anscheinend auf eine geringe Zunahme der Absorption mit der Temperatur schließen, ohne ins einzelne gehende Aussagen zu ermöglichen. (In seinen Versuchen wurde der Druck konstant gehalten, die Atomdichte und noch mehr die Molekuldichte nahmen also mit wachsender Temperatur ab.)

Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse bei den Fluoreszenzversuchen. Hier konnte Lord Rayleigh folgendes nachweisen: Es existieren zwei deutlich trennbare Arten der Fluoreszenzerregung. Bei Einstrahlung mit der stark selbstumgekehrten Linie 2536 der heißeren Quecksilberlampe oder mit Linien eines anderen Spektrums tritt in der Fluoreszenz nur die w-Serie (wing-series) auf. Hier handelt es sich also um direkte Molekülanregung, die in Absorption auftretenden w-Banden werden reemittiert.

An die w-Banden schließt sich im Spektrum das Kontinuum bei 3300 Å unmittelbar an und zeigt in den Anregungsbedingungen genau das gleiche Verhalten wie die w-Banden. Wir werden es also als den zugehörigen Übergang von dem Minimum und dem kernnahen Ast der Potentialkurve ansehen. Damit wird zugleich verständlich, daß dieses Kontinuum nicht in Absorption auftritt[1]).

Es ist zu vermuten, daß bei der wing-Erregung auch die c-Serie auftritt, nur ist sie wegen der geringeren Intensität von der w-Serie überdeckt.

Bei Bestrahlung von Quecksilberdampf mit dem Kern der Linie 2536 (gekühlte Lampe) treten zwei Fluoreszenzerscheinungen auf: dicht vor der

[1]) Schon bei F. G. Houtermans (ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927) wird vermutet, daß die breiten Quecksilberkontinua ein Zerfallsleuchten darstellen.

Eintrittsstelle der sogenannte „core"-Effekt, der die c-Banden zeigt, in größerer Tiefe der „wing"-Effekt, der die besprochenen w-Banden zeigt.

Aus den Erregungsbedingungen und vor allem aus der starken Auslöschbarkeit durch Wasserstoff schließt Lord Rayleigh, daß der „core"-Effekt durch metastabile Hg-Atome im $^3P_0$-Zustand verursacht sein muß. Aus der oben gegebenen Deutung wird das sofort verständlich: Aus verschiedenen Versuchen[1]) weiß man, daß bei höheren Dichten (Eigendampfdichte oder Zusatzgas) in dem durch die Linie 2587 Å erregten Quecksilberdampf von nicht zu hoher Temperatur sich viel mehr Atome im Zustande $^3P_0$ als im Zustande $^3P_1$ befinden. Beim zentralen Stoß mit einem normalen Quecksilberatom durchläuft das $^3P_0$-Atom die Potentialkurve I nach links und zurück nach rechts. Zur Bildung eines Moleküls ist nur die Abführung von kinetischer Energie während des Stoßes durch einen dritten Stoßpartner notwendig. Es wird sich also im Dreierstoß sehr leicht ein Molekül im Zustande I bilden, schwerer dagegen eines im Zustande I', da hierzu der Übergang zu einem anderen Quantenzustande nötig ist. Die bevorzugte Intensität der c-Banden bei Anregung mit dem Kern der Resonanzlinie 2537 Å ist also eine notwendige Folge dieser Deutung.

Die in Teil 1 gegebene Deutung fordert, daß in derselben Weise wie zu den w-Banden das Kontinuum bei 3300 Å gehört, auch zu den c-Banden ein Kontinuum gehören muß, das sich nach langen Wellen hin anschließt und den Übergang von dem Minimum und den kernnahen Ast der Kurve I darstellt. Da die Schwingungsquanten der Kurve I (Fig. 2) anfänglich größer sind als die der Kurve I', werden wir erwarten, daß das Potentialminimum erheblich tiefer, das Kontinuum also merklich weiter nach langen Wellen liegt. Damit kommt man zwangsläufig zu der Annahme, das blaugrüne Kontinuum ($\lambda = 4800$ Å) den c-Banden zuzuordnen und es als Übergang von dem Potentialminimum (und dem kernnahen Zweig) der Kurve I zu deuten.

Im Unterschied zu den Fluktuationszügen werden die beiden Kontinua bei 3300 und 4800 Å, da sie im Spektrum getrennt liegen, meist gleichzeitig beobachtet. Daß das blaugrüne Kontinuum mit dem $^3P_0$-Zustand des Atoms verknüpft ist, ist schon aus den Beobachtungen von Pringsheim und Terenin[2]) über die Druckabhängigkeit der grünen Fluoreszenz zu entnehmen, und als besonders sicher wird diese Verknüpfung in einer neuen Untersuchung von Foote, Ruark und Chenault[3]) hingestellt. Daß zur

[1]) Z. B.: G. Cario u. J. Franck, ZS. f. Phys. **37**, 619, 1926.
[2]) Z. f. Phys. **47**, 330, 1928.
[3]) Phys. Rev. **37**, 1685, 1931.

Anregung des grünen Leuchtens eine große Zahl von Stößen erforderlich ist, wird vor allem von Mrozowski[1]) auf Grund seiner Versuche betont und folgt wohl auch aus dem Befunde R. W. Woods[2]), daß zwischen Einstrahlung der Resonanzlinie und Emission der grünen Fluoreszenz eine Dunkelperiode von etwa 10^{-4} sec (also etwa 10^5 Stoßdauern) eingeschaltet ist. Diese Beobachtungen stehen somit in Einklang mit der Annahme von Dreierstößen bei der Bildung des Molekülzustandes I. In den Versuchen Lord Rayleighs erscheint der Unterschied in den Erregungsbedingungen der Maxima 3300 und 4800 Å etwas verwischt. Ihr Intensitätsverhältnis ist wesentlich durch den Druck bestimmt. Man muß offenbar annehmen, daß die Kontinua vorwiegend die Emission des Potentialminimums, d. h. derjenigen Moleküle darstellen, die schon sehr viel kinetische Energie abgegeben haben, also viele Stöße erlitten haben. Daß weitaus die Mehrzahl der Moleküle vor der Ausstrahlung fast alle Schwingungsenergie verlieren, folgt schon aus der großen Intensität der Kontinua im Vergleich zu den Fluktuationen. Es ist verständlich, daß dabei ein starker Austausch zwischen den Zuständen I und I' stattfinden muß. Daß die Erregung der grünen Fluoreszenz nicht immer auf dem Wege über metastabile Atome erfolgen muß, wurde von Lord Rayleigh[3]) gezeigt, dem es gelang, die Fluoreszenz mit viel langwelligerem Lichte zu erregen. Ob hierbei die direkte Absorption der c-Serie oder die Absorption der w-Serie und nachfolgende Stoßüberführung in den I-Zustand (die Drucke sind sehr groß!) die Hauptrolle spielt, läßt sich nicht abschätzen.

Gut verständlich wird die starke Temperaturempfindlichkeit der grünen Fluoreszenz. Sie entspricht der von Cario und Franck gefundenen Abnahme der metastabilen Hg-Atome beim Erhitzen des Dampfes, nur tritt der Vorgang hier wohl auch beim Molekül auf: Die Stöße schneller Atome ermöglichen einen Übergang von I auf I', von dort aus findet wegen der größeren Übergangswahrscheinlichkeit häufiger Ausstrahlung statt als im Zustand I. Das erklärt die äußerst starke Intensitätsabnahme der grünen Bande und die gleichzeitige Intensitätszunahme der Bande 3300 Å bei Temperatursteigerung. Die zugehörigen Fluktuationen zeigen ähnliches Verhalten, nur weniger ausgeprägt.

Es würde zu weit führen, alle die äußerst zahlreichen, sich in der Literatur findenden Versuche über die Quecksilberbandenfluoreszenz vom Standpunkte der oben gegebenen Deutung zu diskutieren. Soweit die

[1]) ZS. f. Phys. **55**, 338, 1929.
[2]) Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 362, 1922.
[3]) Ebenda **125**, 1, 1929.

Versuchsbedingungen nicht allzu unübersichtlich sind, scheinen sie jedenfalls in guter Übereinstimmung damit zu stehen[1]).

Für die bisher nicht erwähnten Banden bei 2650 und 2540 Å ist die nächstliegende Erklärung die, daß sie durch Übergänge von Potentialkurven entstehen, die den Atomniveaus $^3P_0$ bzw. $^3P_1$ zugehören und Abstoßungskurven mit kleinen Potentialmulden, die durch Polarisations- und Resonanzkräfte entstehen, darstellen. Ihre spektrale Lage, ihre relative Intensität und die Anregungsbedingungen machen diese Deutung wahrscheinlich.

Das Beispiel der diffusen Absorptionsbanden zeigt, daß die häufig angewandte Methode, Dissoziationswärmen aus der Abnahme der Bandenabsorption mit der Temperatur zu entnehmen, leicht zu Trugschlüssen führen kann: Der Anfangszustand der Absorption ist hier überhaupt kein Molekülzustand, sondern ein Stoßzustand positiver Energie. Dadurch löst sich der von Lord Rayleigh hervorgehobene, scheinbare Widerspruch, daß ein Absorptionsbandenspektrum bei Temperaturerhöhung keine Abnahme zeigt. Auch das Verhalten des Emissionsbandenzuges bei 3460 Å im Jod, der von Oldenberg[2]) als Wiedervereinigungsleuchten gedeutet wird, bildet ein Beispiel einer Bande, die diffuse Struktur besitzt und trotzdem temperaturbeständig ist. Bei der von Franck, Grotrian und Koernicke benutzten Bande 2540 Å (vgl. S. 466) besteht der Anfangszustand vermutlich größtenteils aus wirklichen Molekülen (vgl. Fig. 4), so daß das Resultat eine richtige Abschätzung darstellen wird.

Von Hamada (l. c.) sind zwischen 2350 und 2300 Å einige diffuse Banden in der Entladung beobachtet worden, die von ihm dem $^3P_2$-Zustand zugeschrieben werden. Die Genauigkeit der Extrapolation der Konvergenz ist allerdings hier sehr gering, doch spricht auch sie jedenfalls für einen sehr kleinen Wert von D. Daß diese Banden im Emissionsspektrum wenig hervortreten, dürfte mit der energetischen Lage des Anfangsniveaus dicht über dem $^3P_1$-Zustande des Atoms zusammenhängen.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, September 1931.

[1]) Die Versuche von F. G. Houtermans (ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927) über die verschiedene Nachleuchtdauer der Banden lassen keinen Schluß auf die Lebensdauer der Zustände zu, da die Versuche mit Luftzusatz ausgeführt wurden, der sich infolge der Pumpwirkung des destillierenden Quecksilbers in größerem Abstand von der Flüssigkeitsoberfläche stärker bemerkbar machen mußte. Dadurch wurde eine kürzere Lebensdauer des langlebigen, stoßempfindlichen Kontinuums bei 4800 Å vorgetäuscht. Die Versuche Lord Rayleighs [Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 1, 1929] sprechen deutlich für eine längere Lebensdauer der grünen Fluoreszenz.

[2]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.

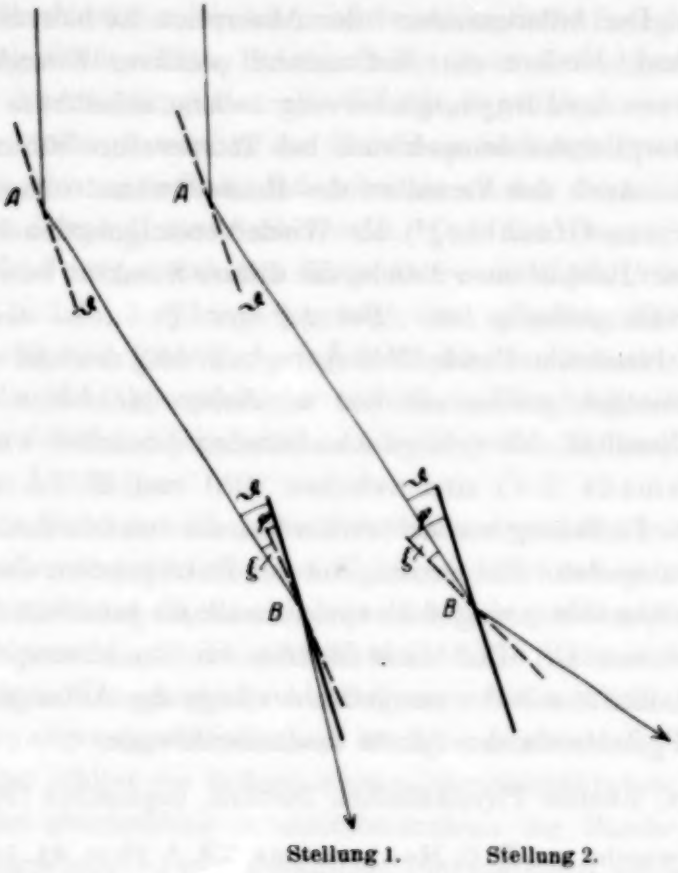
Zur Theorie des Doppelkristallspektrometers.

Von **M. von Laue** in Berlin-Zehlendorf.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1931.)

Die Theorie des Instruments wird hier von beschränkenden Annahmen befreit.

Bei Bestimmungen von Linienbreiten im Röntgengebiet mit dem einfachen Spektrometer geht in die Messungsergebnisse die Mosaikstruktur des Kristalls ein. Die Idee des Doppelspektrometers besteht darin, diese



Stellung 1. Stellung 2.

Fig. 1.

Fehler, oder besser die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Einfallswinkel, zunächst unabhängig von der Linienform festzustellen und dann die so gewonnenen Ergebnisse zur rechnerischen Verbesserung der eigentlichen Spektrometermessung zu benutzen. Deswegen kann der zweite der beiden Kristalle, B in Fig. 1, sowohl um die Parallelstellung (Stellung 1) ein wenig geschwenkt werden, als um jene andere „Antiparallelstellung“

(Stellung 2), bei der der Einfallswinkel wieder derselbe ist wie beim ersten Kristall, nur daß sich hier die Ablenkungen der Strahlen addieren, während sie im ersten Falle Null sind. Der Kristall A bleibt unveränderlich stehen.

Die deutschen Erfinder des Instruments, Ehrenberg und Mark[1]), haben die zugehörige Rechnung so geführt, daß sie für das Reflexionsvermögen des Kristalls für einen Strahl der Wellenlänge λ, der unter dem Winkel ϑ gegen die Kristallfläche einfällt, die Funktion

$$f(\vartheta - \vartheta_B) = \text{const} \cdot e^{-\beta(\vartheta - \vartheta_B)^2}$$

einführten, bei welcher ϑ_B den dem Braggschen Gesetz

$$2d \sin \vartheta_B = n\lambda$$

entsprechenden, also von λ abhängigen Winkel angibt. Sie setzten sodann für die Intensitätsverteilung in der Spektrallinie die Funktion

$$F(\lambda - \lambda_0) = \text{const} \cdot e^{-\alpha(\lambda - \lambda_0)^2}$$

an. Weicht nun in der Stellung 1 der Kristall B von der exakten Parallelstellung zu A um den kleinen Winkel φ ab, so ist der Winkel zwischen dem von A kommenden Strahl und der Fläche von B

$$\xi = \vartheta - \varphi;$$

folglich zeigt das Ionometer eine Intensität an:

$$J_1(\varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} d\vartheta F(\lambda - \lambda_0) f(\vartheta - \vartheta_B) f(\vartheta - \varphi - \vartheta_B). \qquad (1)$$

Die Integration nach ϑ rührt von der Divergenz der primären Strahlen her. In Stellung 2 hingegen ist der Winkel zwischen Strahl und Kristallfläche, sofern B von der exakten Antiparallelstellung um φ abweicht:

$$\xi = \varphi - \vartheta$$

und hier zeigt das Ionometer die Intensität

$$J_2(\varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} d\vartheta F(\lambda - \lambda_0) f(\vartheta - \vartheta_B) f(\varphi - \vartheta - \vartheta_B) \qquad (2)$$

an. Setzt man in diese Integrale die obigen Fehlerfunktionen für F und f ein, so werden auch J_1 und J_2 Fehlerfunktionen. Ehrenberg und Mark geben als Resultat Beziehungen zwischen den Halbwertsbreiten dieser Funktionen an.

[1]) W. Ehrenberg u. H. Mark, ZS. f. Phys. **42**, 807, 1927. Gleichzeitig haben B. Davis u. H. Purks die Idee des Instruments in Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 419, 1927 veröffentlicht.

Nun scheint aber die Einführung so spezieller Annahmen nicht ohne Bedenken. Weder für die Energieverteilung, noch für die Reflexionskurve ist sie selbstverständlich. Wenn z. B. Davis und Purks[1]) aus späteren Messungen schließen, daß ihr Kalkspatkristall ein nahezu fehlerfreier, das Ewaldsche dynamische Reflexionsgesetz verwirklichender war, so muß die Funktion f in einem gewissen Bereich konstant und dann rasch abfallend gedacht werden. Der Begriff Halbwertsbreite erhielte hier eine Bedeutung, die von der üblichen ganz abweicht, und für welche die Ehrenberg-Markschen Beziehungen schwerlich richtig sind.

Wir möchten die Frage stellen, was sich ohne besondere Voraussetzungen über die beiden Funktionen f und F aus Messung von $J_1(\varphi)$ und $J_2(\varphi)$ schließen läßt; selbstverständlich nehmen auch wir an, daß sie beide außerhalb eines gewissen Bereichs ihres Arguments so stark abklingen, daß gegen die Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ in den obigen Gleichungen nichts einzuwenden ist. Unter ϑ_B aber verstehen wir im folgenden nicht ohne weiteres den Braggschen Winkel, sondern einen ihm naheliegenden, ebenfalls von der Wellenlänge λ abhängigen Winkel, von dessen genauerer Definition weiter unten die Rede sein soll.

Zunächst machen wir darauf aufmerksam, daß man wegen dieser Integrationsgrenzen die Integrationsveränderliche ϑ um irgendeinen endlichen Summanden vergrößern oder verkleinern kann, ohne Änderung der Integralwerte. In (1) wird man ϑ zweckmäßig um ϑ_B vergrößern, indem man die Integration nach ϑ *vor* der nach λ durchführt. Daß ϑ_B Funktion von λ ist, stört dann nicht. So zerfällt das Doppelintegral gemäß der Gleichung

$$J_1(\varphi) = K(\varphi) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} F(\lambda - \lambda_0)\, d\lambda, \quad \left(K(\varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vartheta)\, f(\vartheta - \varphi)\, d\vartheta\right),$$

in das Produkt zweier einfacher, von denen das eine die Gesamtintensität der einfallenden Strahlung mißt. Hier findet man rechnerisch die geometrisch begründete Angabe von Ehrenberg und Mark bestätigt, daß die spektrale Energieverteilung die Funktion $J_1(\varphi)$ nicht beeinflußt.

Die Funktion $K(\varphi)$ ist notwendig eine gerade Funktion, ebenso $J_1(\varphi)$. Man erkennt dies an der Gleichung

$$K(\varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(\vartheta - \frac{\varphi}{2}\right) f\left(\vartheta + \frac{\varphi}{2}\right) d\vartheta = K(-\varphi).$$

[1]) B. Davis u. H. Purks, Phys. Rev. **34**, 181, 1929.

Sollte die Messung von J_1 etwas anderes ergeben, so stimmten die Reflexionskurven der Kristalle A und B nicht überein.

Man möchte nun aus der Bestimmung von J_1 auf die Reflexionskurve f schließen. Ist dies allgemein möglich?

Zerlegen wir die Funktion f in einen geraden und einen ungeraden Teil, f_g und f_u, so wird

$$K(\varphi) = K_{gg}(\varphi) + K_{uu}(\varphi) + K_{gu}(\varphi).$$

wo

$$K_{gg} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_g(\vartheta) f_g(\vartheta - \varphi)\, d\vartheta, \quad K_{uu} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_u(\vartheta) f_u(\vartheta - \varphi)\, d\vartheta.$$

$$K_{gu} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_g(\vartheta) f_u(\vartheta - \varphi)\, d\vartheta + \int_{-\infty}^{+\infty} f_u(\vartheta) f_g(\vartheta - \varphi)\, d\vartheta$$

zu setzen ist. Aber den zweiten Summanden von K_{gu} können wir mittels der Substitution $\vartheta' = \varphi - \vartheta$ überführen in

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_u(\varphi - \vartheta') f_g(-\vartheta')\, d\vartheta' = -\int_{-\infty}^{+\infty} f_g(\vartheta') f_u(\vartheta' - \varphi)\, d\vartheta'.$$

Folglich ist $K_{gu} = 0$ und K die Summe des nur durch f_g und des nur durch f_u bestimmten Integrals K_{gg} und K_{uu}. Beide Anteile von f aus $K(\varphi)$ zu ermitteln, ist somit unmöglich; man kann den einen noch willkürlich festsetzen. Gibt man etwa f_u vor, so berechnet sich daraus K_{uu}, weiter mit Hilfe von K auch K_{gg}, und dann kann man, wie in der Mathematik bekannt[1]), f_g daraus (bis auf das Vorzeichen) ermitteln. Das Vorzeichen ist aber hier von vornherein als positiv bekannt. Weiß man also, daß f eine gerade Funktion ist, so ist der Rückschluß von J_1 auf f durchführbar — sonst nicht.

[1]) Herrn R. v. Mises, der mich darauf aufmerksam machte, möchte ich auch hier meinen Dank aussprechen. Multipliziert man die Gleichung

$$K_{gg}(\varphi) = \int f_g(\vartheta) f_g(\varphi - \vartheta)\, d\vartheta$$

beiderseits mit $e^{i\nu\varphi}$ und integriert nach φ von $-\infty$ bis $+\infty$, so erhält man

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K(\varphi) e^{i\nu\varphi}\, d\varphi = \iint_{-\infty}^{+\infty} f_g(\vartheta) e^{i\nu\vartheta} \cdot f_g(\varphi - \vartheta) e^{i\nu(\varphi - \vartheta)}\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Nun führe man rechts neben ϑ $\Theta = \varphi - \vartheta$ als Integrationsveränderliche ein. Das ergibt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K(\varphi) e^{i\nu\varphi}\, d\varphi = \iint_{-\infty}^{+\infty} f(\vartheta) e^{i\nu\vartheta} \cdot f(\Theta) e^{i\nu\Theta}\, d\vartheta\, d\Theta = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} f(\vartheta) e^{i\nu\vartheta}\, d\vartheta\right)^2.$$

Damit sind also die Koeffizienten des Fourierintegrals für $f(\vartheta)$, somit diese Funktion selbst, bis aufs Vorzeichen bestimmt.

Man braucht übrigens für den in Rede stehenden Zweck diesen Rückschluß nicht wirklich auszuführen. Ist nämlich f eine gerade Funktion, so kann man für das in (2) auftretende Integral nach ϑ schreiben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\vartheta - \vartheta_B) f(\vartheta - (\varphi - \vartheta_B))\, d\vartheta = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vartheta) f(\vartheta - (\varphi - 2\vartheta_B))\, d\vartheta$$
$$= K(\varphi - 2\vartheta_B).$$

Folglich wird

$$J_2(\varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\lambda - \lambda_0) K(\varphi - 2\vartheta_B)\, d\lambda$$

oder auch

$$J_2(\varphi) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} F(\lambda - \lambda_0)\, J_1(\varphi - 2\vartheta_B)\, d\lambda}{\int_{-\infty}^{+\infty} F(\lambda - \lambda_0)\, d\lambda}. \tag{3}$$

Diese Beziehung stellt eine Integralgleichung dar, welche im Prinzip die Bestimmung der relativen Intensitätsverteilung

$$\frac{F(\lambda - \lambda_0)}{\int_{-\infty}^{+\infty} F(\lambda - \lambda_0)\, d\lambda}$$

zuläßt. Dabei ist ϑ_B — das ist die bisher fehlende Definition — der Symmetriepunkt der Reflexionskurve. Das rechnerische Verfahren, F zu ermitteln, bestände etwa in Einführung der Variablen ϑ_B statt λ, so daß die Integralgleichung übergeht in

$$J_2(\varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\vartheta_B)\, J_1(\varphi - 2\vartheta_B)\, d\vartheta_B, \tag{4}$$

wo

$$\Phi(\vartheta_B) = \frac{F(\lambda - \lambda_0)}{\int F\, d\lambda} \frac{d\lambda}{d\vartheta_B},$$

d. h. bis auf einen konstanten Faktor gleich dem Ionisationsstrom ist, den ein einfaches Spektrometer unendlich hohen Auflösungsvermögens ergäbe. Sodann würde man wohl die drei Funktionen J_1, J_2 und Φ durch Fourierintegrale darstellen und erhielte eine Beziehung zwischen je einem Fourierkoeffizienten von J_1, J_2 und Φ. Angesichts der beschränkten Genauigkeit in der Bestimmung von J_1 und J_2 wird man aber vielleicht ein Näherungsverfahren vorziehen.

Bedingung für den Rückschluß von $\Phi(\vartheta_B)$ auf $F(\lambda - \lambda_0)$ ist, daß man für den Symmetriepunkt ϑ_B die richtige Funktion von λ setzt. Bei sehr guten Kristallen wäre wohl nicht der Braggsche Winkel, sondern eher der nach Ewalds dynamischer Theorie korrigierte Wert dafür zu benutzen. Ein Irrtum an dieser Stelle macht im Prinzip die Bestimmung der Intensitätsverteilung hinfällig. Besteht der Irrtum freilich nur in einem kleinen additiven, (innerhalb der Linienbreite) von λ unabhängigen Zusatz zum richtigen ϑ_B-Wert, so hat er lediglich eine Verschiebung der Intensitätskurve F in der Skale der Wellenlängen ohne Formänderung zur Folge.

Das doppelte Auflösungsvermögen[1]), welches Davis und Purks (l. c.) dem Doppelspektrometer gegenüber dem einfachen zuschreiben, drückt sich in der Formel (4) durch das Argument $\varphi - 2\Theta_B$ der Funktion J_1 aus. In der Tat, wäre J_1 nur für den Wert 0 des Arguments von Null verschieden, so folgte ja aus der vorletzten Gleichung

$$J_2(2\vartheta_B) = \text{const}\ \Phi(\vartheta_B).$$

Man erhielt also die Intensitätskurve unverfälscht, nur über den doppelten Winkelbereich ($\Delta\varphi = 2\Delta\vartheta_B$) ausgebreitet gegenüber dem einfachen Spektrometer. Dies wird annähernd auch dann noch der Fall sein, wenn man von dieser physikalisch unmöglichen Annahme zu den wirklichen Funktionen J_1 übergeht.

Zusammenfassung. Das Doppelkristallspektrometer gestattet die Bestimmung der Reflexionskurve für den einzelnen Kristall nur, wenn diese symmetrisch ist. Ist dies der Fall, und kennt man den Symmetriepunkt als Funktion der Wellenlänge, so kann man die Intensitätsverteilung ermitteln. Aber es gestattet nicht die Nachprüfung, ob die Reflexionskurve wirklich die verlangte Eigenschaft besitzt.

---

[1]) Das Wort Auflösungsvermögen hat hier nicht genau denselben Sinn wie in der Optik. Es bezieht sich nicht unmittelbar auf die Unterscheidbarkeit nahe benachbarter Spektrallinien, sondern nur auf ihren Winkelabstand bei der Spektrometermessung.

Über den Einfluß von Druck und Fremdgasen bei der Intensitätsschwächung der Balmerlinien durch schwache magnetische Felder [1]).

Von **H. Stahl** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1931.)

Es wurde die von H. Rausch v. Traubenberg und S. Levy beobachtete Intensitätsschwächung der Balmerlinien durch schwache magnetische Felder an der zur Kanalstrahlrichtung parallel schwingenden Komponente von $H\beta$, $H\gamma$ und $H\delta$ für den Fall untersucht, daß der Kanalstrahl in Wasserstoff von veränderlichem Druck oder in einem Fremdgas (N, O, He) verlief.

I. Problemstellung.

Durch die Arbeiten von H. Rausch v. Traubenberg und S. Levy [2]) wurde festgestellt, daß der Polarisationsgrad des von Wasserstoffkanalstrahlen ausgesandten Lichtes durch schwache magnetische Felder beeinflußt wird. Die Ergebnisse zeigten eine formale Übereinstimmung mit der u. a. von Wood-Ellett [3]), W. Hanle [4]), V. v. Keußler [5]) und P. Pringsheim [6]) beobachteten Schwächung der Polarisation des Resonanzfluoreszenzlichtes durch magnetische Felder, so daß es möglich war, die Vorstellungen über die Resonanzstrahlung auf das leuchtende Wasserstoffatom zu übertragen. Hanle [4]) erklärte die beobachteten Erscheinungen einerseits klassisch durch die Larmorpräzession eines virtuellen Oszillators, andererseits quantentheoretisch als Zeemaneffekt, bei dem die Aufspaltung wegen des zu schwachen Feldes klein gegenüber der natürlichen Linienbreite ist. Die Versuchsergebnisse an der Resonanzstrahlung stehen in guter Übereinstimmung mit den nach Hanle zu erwartenden Werten; bei den Balmer-

[1]) Gekürzte Prager Dissertation.

[2]) H. Rausch v. Traubenberg u. S. Levy, ZS. f. Phys. **44**, 549, 1927.

[3]) R. W. Wood, Phys. ZS. **9**, 590, 1908; Phil. Mag. (6) **27**, 524, 1914; R. W. Wood u. A. Ellett, Proc. Roy. Soc. **103**, 396, 1923; Phys. Rev. **24**, 243, 1924; A. Ellett, Nature **114**, 931, 1924; Journ. Opt. Soc. **10**, 427, 1925.

[4]) W. Hanle, Die Naturwissensch. **11**, 690, 1923; ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924; Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. 4, S. 214, 1925.

[5]) V. v. Keußler, Phys. ZS. **27**, 313, 1926; Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

[6]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **23**, 324, 1924; Die Naturwissensch. **12**, 247, 1924.

linien ergeben sich aber, insbesondere bei höheren Feldstärken, systematische Abweichungen, die sich nicht durch Beobachtungsfehler erklären lassen.

Bei Beobachtung senkrecht zur Kanalstrahlrichtung läßt die Vorstellung des klassischen Oszillators bestimmte Voraussagen für das Verhalten der zur Kanalstrahlrichtung parallel und senkrecht schwingenden Komponenten zu: Für die parallele Komponente wird eine Schwächung um die Hälfte im transversalen und im longitudinalen Magnetfeld, dagegen für die senkrechte Komponente eine Verstärkung im longitudinalen Felde und im transversalen keine Intensitätsänderung erwartet.

In einer weiteren Arbeit[1]) untersuchten nun S. Levy und H. Rausch v. Traubenberg das Verhalten der Intensitäten der parallel und senkrecht zur Kanalstrahlrichtung schwingenden Komponenten (im folgenden auch π- und σ-Komponenten genannt) in magnetischen Feldern, fanden aber nicht den nach obigem zu erwartenden Einfluß. Nach ihren Versuchen wird durch ein Magnetfeld vornehmlich die π-Komponente geschwächt, während die Intensität der σ-Komponente nahezu ungeändert bleibt.

Bei ihrer Versuchsanordnung kommunizierten Entladungs- und Beobachtungsraum, so daß sich der Effekt nur unter den zur Ausbildung des Kanalstrahls günstigen Verhältnissen untersuchen ließ. Da der Polarisationsgrad sowohl beim Resonanzleuchten als auch beim polarisierten Kanalstrahlleuchten (Stark-Lunelund-Effekt) von Druck und Anregungsbedingungen (Stöße, Fremdgaseinfluß) abhängig ist, erschien es wünschenswert, auch die Abhängigkeit der magnetischen Intensitätsbeeinflussung von diesen Faktoren zu untersuchen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. H. Rausch v. Traubenberg nahm ich die Untersuchungen wieder auf und suchte zunächst Druck und Natur des Ruhgases, sowie auch die Natur des anregenden Kanalstrahls zu variieren. Um im Entladungs- und Beobachtungsraum voneinander unabhängig mit verschiedenen Gasen arbeiten zu können, wurde die Kathode doppeltstufend eingerichtet. Mit dieser Anordnung wurden folgende Fälle untersucht:

1. Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff von veränderlichem Druck. Bewegte und ruhende Intensität wurde nicht getrennt beobachtet.

2. Wasserstoffkanalstrahlen in Stickstoff, Sauerstoff oder Helium. Die Balmerlinien sind als bewegte Intensität anzusehen und werden durch das Fremdgas angeregt.

---

[1]) S. Levy u. H. Rausch v. Traubenberg, ZS. f. Phys. **56**, 435, 1929.

3. Heliumkanalstrahlen in Wasserstoff. Die Balmerlinien erscheinen nur als ruhende, vom Heliumkanalstrahl angeregte Intensität.

Nach experimenteller Untersuchung dieser drei Fälle können wir darüber Aufschluß gewinnen, welche Faktoren am Zustandekommen der magnetischen Intensitätsschwächung beteiligt sind.

Bei den Versuchen waren Beobachtungs- und Feldrichtung stets senkrecht zum Kanalstrahl und untereinander teils longitudinal, teils transversal orientiert. Die Entladungsbedingungen wurden in jeder Versuchsreihe konstant gehalten, dagegen der Druck im Beobachtungsraum und die magnetische Feldstärke variiert. Es wurde nur die der Kanalstrahlrichtung parallel schwingende Komponente untersucht, da es sich gezeigt hatte, daß bei der senkrechten Komponente der magnetische Schwächungseffekt Null oder von der Größenordnung der Meßfehler war.

II. Beschreibung der Apparatur.

Die Anordnung, die sich schließlich bewährte, zeigt Fig. 1. Die von G. Lewin[1]) angegebene Kanalstrahlröhre aus Pyrexglas ließ sich bedeutend stärker als die zuerst verwendete Type mit Aluminiumanode belasten. Die Entladungs- und Beobachtungsröhre wurde mit Siegellack an die wassergekühlte Kathode angekittet, wie es Fig. 2 zeigt. Das hohle Mittelstück K wurde mit einer dreistufigen Leybold-Stahldiffusionspumpe, der Entladungsraum E mit einer Cenco-hyvac-Ölpumpe und der Beobachtungsraum B mit einem Volmeraggregat evakuiert. Der Kanalstrahl trat durch die beiden Stahlkanülen k_1 und k_2 von 1 mm lichter Weite in den Beobachtungsraum, dessen Druck mit einem McLeod gemessen wurde. Zwischen Quecksilberpumpe, sowie McLeod und den auszupumpenden Räumen waren die üblichen Kühlgefäße eingeschaltet.

Es wurde die Wiensche Nachströmungsmethode[2]) angewendet. Durch passende Regulierung der Pumpgeschwindigkeit und des Nachströmungsdruckes konnten in beiden Räumen in weiten Grenzen voneinander unabhängige Druckverhältnisse aufrechterhalten werden. Die Trennung des Entladungs- und Beobachtungsraumes erwies sich als befriedigend: die Entladungsbedingungen änderten sich nicht merklich, wenn das Fremdgas in den Beobachtungsraum eingelassen wurde. Immerhin waren aber Spuren dieses Gases im Pinsel spektroskopisch nachweisbar. Wasserstoff und Sauerstoff wurden elektrolytisch erzeugt, Stickstoff aus käuflichen Bomben

[1]) G. Lewin, Dissertation Prag, 1930.
[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. **30**, 349, 1909.

entnommen. Helium stellte die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung, wofür ihr auch an dieser Stelle herzlich gedankt sein möge. Alle Gase wurden über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Als Stromquelle diente eine Stabilivoltanlage. Das durch zwei Helmholtzsche Spulen erzeugte Magnetfeld war an der auf den Spalt abgebildeten

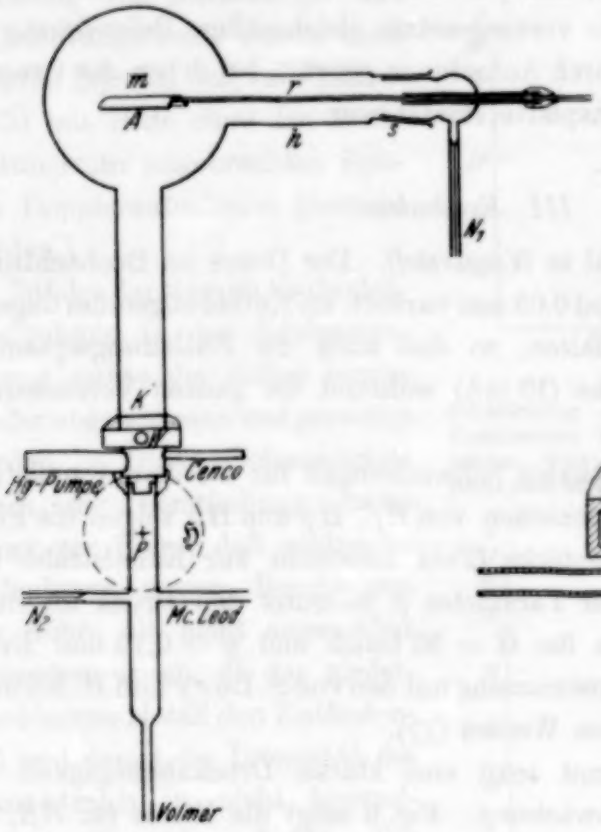


Fig. 1.
Kanalstrahlröhre ($^1/_8$ nat. Größe).
A Anode, *K* Kathode, *r* Stahlstange, *m* Molybdänblech, *h* Kolbenhals, *S* Schliff, *w* Wasserkühlung, *N* Nachströmung, $\mathfrak{H}$ Magnetfeld.

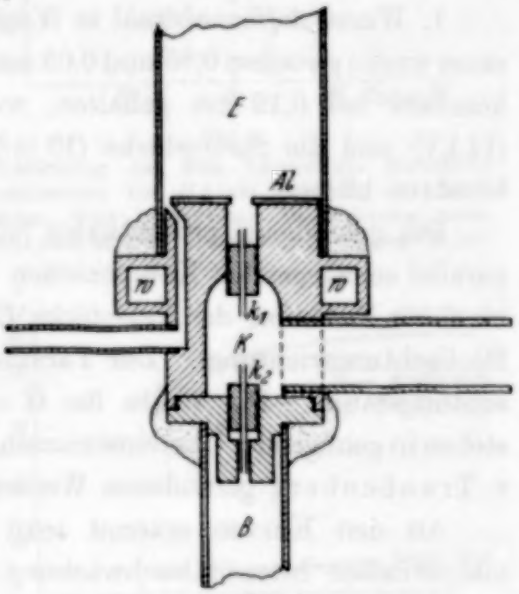


Fig. 2.
Kathode ($^3/_5$ nat. Größe).
E Entladungsröhre, *B* Beobachtungsraum, *K* hohler Kathodenkern, *w* Wasserkühlung, k_1, k_2 Stahlkanülen, *Al* Aluminiumdeckfläche.

Stelle des Kanalstrahls hinreichend homogen. Die Feldstärke wurde ballistisch ausgemessen und wegen Erwärmung der Windungen nicht über 40 Gauß erhöht. Von einer weiteren Steigerung konnte schon deshalb abgesehen werden, da die magnetische Schwächung schon bei etwa 30 Gauß einen Sättigungswert erreicht hatte.

Zur relativen Intensitätsmessung wurde die von Dorgelo ausgebildete photographische Methode[1]) angewendet. Die beiden zu vergleichenden

[1]) H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1929.

Aufnahmen (mit Feld — ohne Feld) wurden mit gleicher Belichtungszeit nacheinander auf dieselbe Platte (Lumière-Opta oder Impérial) bei Konstanthaltung der Versuchsbedingungen aufgenommen. Der Kanalstrahl wurde mit einem Bogenlampenkondensor auf einen Goldberg-Graukeil[1]) und dieser wieder durch den Nicol hindurch auf den Spalt des Spektrographen, einem im Institut gebauten Einprismenapparat mit Steinheiloptik, abgebildet. Die von Dorgelo vorausgesetzte gleichmäßige Beleuchtung des Spaltes wurde wiederholt durch Aufnahmen geprüft, bei denen der Graukeil durch eine gleich dicke Glasplatte ersetzt war.

III. Ergebnisse.

1. *Wasserstoffkanalstrahl in Wasserstoff.* Der Druck im Beobachtungsraum wurde zwischen 0,85 und 0,05 mm variiert, im Entladungsraum dagegen konstant bei 0,12 mm gehalten, so daß auch die Entladungsspannung (14 kV) und die Stromstärke (10 mA) während der ganzen Versuchsreihe konstant blieben.

Die gefundenen prozentualen Schwächungen für die dem Kanalstrahl parallel schwingenden Komponenten von $H\beta$, $H\gamma$ und $H\delta$ zeigen die Fig. 3 bis 5 als Funktion der Feldstärke (Feld senkrecht zur Kanalstrahl- und Beobachtungsrichtung). Der Parameter p bedeutet den Druck im Beobachtungsraum. Die Werte für $H = 30$ Gauß und $p = 0{,}12$ mm Druck stehen in genügender Übereinstimmung mit den von S. Levy und H. Rausch v. Traubenberg gefundenen Werten (□).

An den Kurven erkennt man eine starke Druckabhängigkeit der magnetischen Intensitätsschwächung. Fig. 6 zeigt die Werte für $H\beta$, $H\gamma$ und $H\delta$ bei $H = 20$ Gauß als Funktion des Druckes.

2. *Wasserstoffkanalstrahl in Fremdgas.* Als Fremdgase im Beobachtungsraum wurden Stickstoff, Sauerstoff und Helium gewählt. Der Druck dieser Gase betrug in einer Versuchsreihe 0,12 mm, in einer anderen 0,05 mm. Höherer Druck konnte wegen ungenügend werdender Trennung von Entladungs- und Beobachtungsraum nicht erreicht werden. Die Entladungsspannung war auf 17 kV, die Stromstärke auf 13 mA gesteigert worden, um nicht allzu lange Belichtungszeiten zu erhalten.

Die Aufnahmen zeigten durchweg keine Intensitätsbeeinflussung der π-Komponenten, weder bei longitudinaler, noch bei transversaler Feldorientierung. Auch die Intensitäten der ebenfalls mit aufgenommenen

[1]) E. Goldberg, ZS. f. wiss. Photogr. **10**, 238, 1911; Der Aufbau des photogr. Bildes, Halle 1925.

Stickstoff-, Sauerstoff-, bzw. Heliumlinien wurden durch das Magnetfeld nicht beeinflußt.

3. *Heliumkanalstrahl in Wasserstoff.* Es sollte zuletzt versucht werden, die Rollen von Ruhgas und Kanalstrahlgas zu vertauschen. Dieser Teil der Arbeit wurde jedoch auf Heliumkanalstrahlen beschränkt. [Die Trennung von Entladungs- und Beobachtungsraum wurde auch dadurch geprüft, daß vom Kanalstrahl mit Hilfe eines am Beobachtungsrohr angebrachten Spiegels Doppleraufnahmen gemacht wurden.]

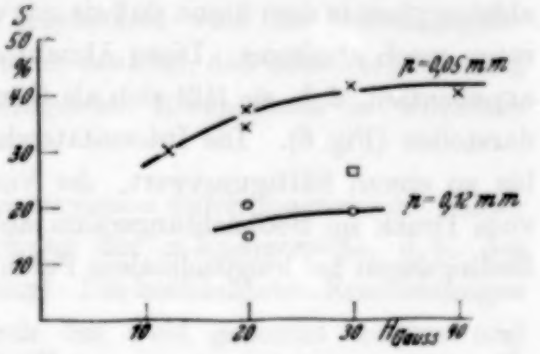


Fig. 3.
Schwächung der dem Kanalstrahl parallelen Komponente von $H\beta$ als Funktion der Feldstärke. Feld: transversal. Beobachtung: senkrecht zum Strahl. Entladungsspannung: 14 kV.

Infolge der starken Kathodenzerstäubung in der Edelgasentladung mußte die Röhre immer wieder abgenommen und gereinigt werden. Diese Schwierigkeit durch die Zerstäubung hatte ferner zur Folge, daß zahlreiche Aufnahmen wegen Beschlagens der Röhre als nicht auswertbar anzusehen waren, da das niedergeschlagene Metall den Kathodenfall und damit die Intensität des Kanalstrahls in nicht kontrollierbarer Weise beeinflußte. Der größere Teil dieser Aufnahmen zeigte eine geringe Abnahme der Intensität der parallelen Komponente der Balmerlinien im magnetischen Felde. Numerische Angaben ließen sich nicht machen, immerhin scheint es, daß im Falle, daß ruhender Wasserstoff durch Heliumkanalstrahlen angeregt wird, ein geringer magnetischer Schwächungseffekt vorhanden ist.

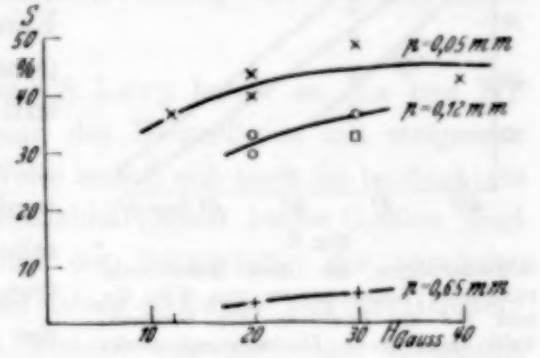


Fig. 4.
Desgleichen für $H\gamma$.

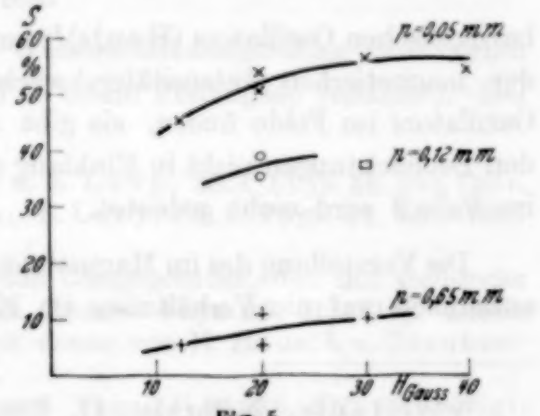


Fig. 5.
Desgleichen für $H\delta$.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

Die vorliegenden Ergebnisse kann man in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff. Die magnetische Schwächung der π-Komponente der Balmerlinien zeigt eine starke Druckabhängigkeit in dem Sinne, daß sie mit wachsendem Druck im Beobachtungsraum rasch abnimmt. Diese Abnahme ist nach vorliegenden Meßpunkten exponentiell, d. h. sie läßt sich als Gerade über logarithmischer Druckskale darstellen (Fig. 6). Die Intensitätsschwächung wächst mit der Feldstärke bis zu einem Sättigungswert, der von der Seriennummer der Linie und vom Druck im Beobachtungsraum abhängt. Sie ist unter sonst gleichen Bedingungen bei longitudinalem Felde stets kleiner als bei transversalem.

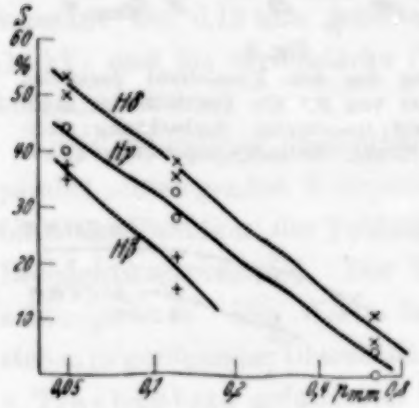


Fig. 6.
Schwächungen der dem Kanalstrahl parallelen Komponenten von $H\beta$, $H\gamma$ und $H\delta$ als Funktion des Druckes. Feld: transversal. Beobachtung: senkrecht zum Strahl.
Feldstärke: $\mathfrak{H} = 20$ Gauß. $V = 14$ kV.

2. Wasserstoffkanalstrahlen in Fremdgasen (Stickstoff, Sauerstoff oder Helium). Die Intensität ist als bewegt anzusehen und wird durch das Fremdgas angeregt. Eine Schwächung der dem Kanalstrahl parallel schwingenden Komponente durch ein magnetisches Feld tritt nicht auf.

3. Durch einen Heliumkanalstrahl wird ruhender Wasserstoff angeregt. Es scheint ein Schwächungseffekt aufzutreten, doch ist er gegebenenfalls von der Größenordnung der Meßfehler.

Greift man auf das klassische Bild des im Magnetfelde schwingenden harmonischen Oszillators (Hanle)[1]) zurück, so läßt sich wohl eine Deutung der magnetischen Intensitätsschwächung in der Larmorpräzession des Oszillators im Felde finden, sie gibt aber für den Fall 1 Werte, die mit den Beobachtungen nicht in Einklang stehen. Auch das Fehlen des Effekts im Falle 2 wird nicht gedeutet.

Die Vorstellung des im Magnetfelde rotierenden Oszillators ohne Zusatzannahmen auf die Verhältnisse im Kanalstrahl zu übertragen, ist offen-

[1]) W. Hanle, Naturwiss. **11**, 690, 1923; ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924; Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. 4, S. 214, 1925.

bar nicht gerechtfertigt. Hanle betrachtet den Oszillator im leeren Raum, ohne daß Kräfte außer der magnetischen Feldkraft und dem Strahlungsfeld des Erregerlichtes auf ihn einwirken. Im Kanalstrahl sind aber die Anregungsbedingungen ganz andere, und es treten Störungen durch depolarisierende Stöße auf, die ebenfalls intensitätsschwächend wirken und von der magnetischen Feldstärke abhängig sein können. Durch die Larmorpräzession des Oszillators im Magnetfeld wird der Störungsquerschnitt wahrscheinlich vergrößert und es ist denkbar, daß diese Vergrößerung der dem Kanalstrahl parallel schwingenden Komponente in erhöhtem Maße zukommt.

Die Intensitätsabnahme der Balmeremission durch magnetische Felder ist hauptsächlich durch die Schwächung der π-Komponente, d. h. des polarisierten Anteils der Emission bedingt. Die beobachteten Erscheinungen können also als Depolarisation durch das Feld gedeutet werden und müßten daher mit den früher gefundenen Resultaten[1]) in Einklang stehen. Die Sättigungswerte der Fig. 3 bis 5 entsprechen völliger Depolarisation: bei Erhöhung der Feldstärke ist keine weitere Depolarisation, also nach obigem auch keine weitere Intensitätsschwächung der π-Komponente mehr möglich.

H. Rausch v. Traubenberg und S. Levy haben an $H\alpha$ und $H\beta$ festgestellt[2]), daß der Polarisationsgrad der Balmerlinien mit steigender Gliednummer wächst[3]). In gleicher Weise ändert sich auch die beobachtete Intensitätsschwächung. Auch die Druckabhängigkeit beider Größen zeigt parallelen Lauf. Da ferner der Grad der Schwächung der parallelen Komponente durch ein stärkeres Feld (etwa 40 Gauß) von der Größenordnung des Polarisationsgrades ist, kommt man zu obiger Annahme, daß durch das Feld im wesentlichen nur der polarisierte Anteil des Lichtes geschwächt wird.

Der Polarisationsgrad des von Wasserstoffkanalstrahlen emittierten Lichtes geht zurück, wenn der Strahl in einem Fremdgase verläuft[4]). Bei

---

[1]) H. Rausch v. Traubenberg u. S. Levy, ZS. f. Phys. **44**, 549, 1927.

[2]) H. Rausch v. Traubenberg u. S. Levy, ZS. f. Phys. **44**, 553, 1927 (Fußnote).

[3]) J. Stark u. H. Lunelund finden demgegenüber, daß mit steigender Gliednummer der Polarisationsgrad fällt (Ann. d. Phys. **46**, 81, 1915). Dieses Ergebnis steht also in Widerspruch mit denen von H. Rausch v. Traubenberg, S. Levy und den vorliegenden.

[4]) R. Döpel u. R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. (4) **82**, 16, 1927; A. Weigl, Ann. d. Phys. (4) **82**, 1, 1927; E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **84**, 94, 1927.

einer durch Fremdgase zum Teil schon depolarisierten Emission ist durch ein Magnetfeld keine weitere bedeutende Depolarisation, d. h. auch keine Intensitätsschwächung der dem Kanalstrahl parallelen Komponente zu erwarten. Die gefundenen Erscheinungen stehen also qualitativ mit denen von Döpel-Hirsch und Weigl[1]) in Übereinstimmung.

Da, wie gesagt, nur im Falle 1 die Intensitätsschwächung der dem Kanalstrahl parallel schwingenden Komponente durch ein Magnetfeld eindeutig festgestellt werden konnte, kann auch die spezielle Anregungsart des Wasserstoffs durch Wasserstoff selbst von Bedeutung sein. R. Döpel und R. v. Hirsch (l. c.) ziehen aus ihren Beobachtungen den gleichen Schluß und sprechen von einer „Besonderheit des Wasserstoffs". Wie sich bewegte und ruhende Intensität jede für sich verhalten, konnte in der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt werden.

Die Druckabhängigkeit der Schwächung läßt sich als Depolarisation durch Druckerhöhung[2]) deuten, nämlich als Störung des emittierenden Atoms durch Stöße (Lorentzsche Stoßdämpfung[3]), oder Einwirkung benachbarter Atome (Rupps „depolarisierende Einflüsse der Umwelt", l. c.), etwa in dem Sinne, daß durch die wechselnden atomaren Felder die Einstellung der im Kanalstrahl ausgerichteten Oszillatoren gestört wird.

Der Einfluß von Fremdgasen läßt sich auf gleiche Weise deuten. Nach Nordheim[4]) gelten für depolarisierende Stöße die gleichen Bedingungen, unabhängig davon, ob es sich um Stoßpartner der gleichen oder verschiedener Art handelt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Beobachtungen sich dahin deuten lassen, daß die Schwächung der zur Kanalstrahlrichtung parallel schwingenden Komponente der Balmerlinien durch ein magnetisches Feld der Depolarisation durch das Feld gleichkommt. Diese ist einerseits durch die Larmorpräzession der Oszillatoren, andererseits durch äußere Störungen bedingt.

---

[1]) Siehe Fußnote 4, S. 485.

[2]) P. Pringsheim u. E. Gaviola, ZS. f. Phys. **25**, 367, 1924; V. v. Keußler, Ann. d. Phys. (4) **82**, 793, 1927; K. R. Ramanathan, Proc. Ind. Ass. for the Cultiv of Sc. **9**, 93, 1925; G. L. Datta, ZS. f. Phys. **37**, 625, 1926; W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924; R. Döpel u. R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. (4) **82**, 16, 1927; A. Weigl, Ann. d. Phys. (4) **82**, 1, 1927; E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **84**, 94, 1927.

[3]) H. A. Lorentz, Theory of Electrons, S. 141 u. 309, 1916.

[4]) L. Nordheim, ZS. f. Phys. **36**, 496, 1926.

Zum Schluß möchte ich meinem Dank Ausdruck verleihen, den ich Herrn Prof. H. Rausch v. Traubenberg für die Anregung zu dieser Arbeit, für die vielen Ratschläge und sein Interesse schulde. Auch meinen Kollegen, die mich bei den oft langwierigen Untersuchungen unterstützten, sei herzlich gedankt.

Die Arbeit wurde am physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag ausgeführt, die Veröffentlichung hat sich aber leider aus äußeren Gründen verzögert.

Berlin-Reinickendorf, Mai 1931.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Halleffekt und Gitterkonstanten der Gold-Silberlegierungen.

Von **L. S. Ornstein** und **W. Ch. van Geel** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1931.)

An Gold-Silberlegierungen mit verschiedenen Verhältnissen der Komponenten ist der Halleffekt als Funktion dieses Verhältnisses gemessen. Der Hallkoeffizient zeigt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung einen ähnlichen Verlauf wie die Gitterkonstante (Messungen von Sachs und Weerts). Es besteht eine lineare Beziehung zwischen Hallkoeffizient und Gitterkonstante.

Einführung. Die wenigen Resultate, die über den Halleffekt bei Legierungen vorliegen, zeigen, daß durch minimale Zusätze von anderen Metallen sehr große Änderungen im Halleffekt eines Metalles hervorgerufen werden können. Es kann sich sogar das Vorzeichen des Effektes durch Zufügung eines fremden Metalles umkehren.

So wird z. B. der Koeffizient des Halleffektes beim Wismut durch Zufügung von Blei und Zinn verkleinert, durch Zufügung von Antimon und Cadmium vergrößert[1]).

Das Vorzeichen ist sowohl für Eisen als auch für Silicium positiv; für das mit Eisen verunreinigte Silicium ist es negativ[2]).

Es schien uns nun nicht ohne Wert, den Halleffekt von Legierungen mit regulär kristallisierenden Komponenten zu messen. Man hat dann keine Abhängigkeit der Größe des Effektes von den Achsenrichtungen zu erwarten im Gegensatz zu den obengenannten Beispielen. Darum sind Gold-Silberlegierungen gewählt[3]). Die Gold-Silberlegierungen bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, und wie Fig. 1[4]) zeigt, liegen die Kurven der Anfangs- und Endkristallisation im Erstarrungsdiagramm einander ziemlich nahe, was für die Erzielung homogener Legierungen günstig ist (Fig. 1).

---

[1]) A. W. Smith, Phys. Rev. **8**, 79, 1916.

[2]) O. E. Bueley, ebenda **4**, 482, 1914.

[3]) Frühere Messungen an Au—Ag-Legierungen bei B. Beckmann, Comm. Leiden Nr. 132c, 1912. Siehe auch Graetz, Handb. d. Elektr. u. Magn. **4**, 1013.

[4]) Diese Figur ist Landolt-Börnstein entnommen.

Ein Nachteil der gewählten Kombination ist die Kleinheit der Hallkoeffizienten der beiden Metalle und der geringe Unterschied in der Größe der beiden Koeffizienten.

Experimentelles. Der Halleffekt wurde nach der üblichen, in vielen Lehrbüchern angegebenen Methode gemessen. Durch eine rechteckige Platte wurde der Hauptstrom in der Längsrichtung geführt. Breite Elektroden sorgten dabei für eine gleichmäßige Stromverteilung in der Platte. Die Hallelektroden wurden beim Ausschneiden der zu untersuchenden Platte aus einer größeren stehengelassen, und zwar immer so schmal wie möglich.

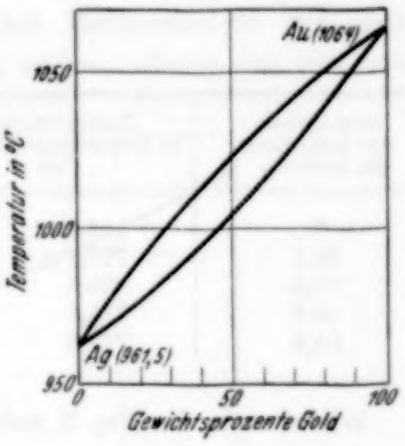


Fig. 1.

Die Spannung, die beim Durchgang des Hauptstromes — ohne Magnetfeld — zwischen den Hallelektroden als Folge unvermeidbarer Ungenauigkeiten auftritt, wurde stets kompensiert. Die im Magnetfelde auftretende Hall-EMK wurde mit einem spannungsempfindlichen Galvanometer gemessen. Im Galvanometerkreise konnte eine bekannte kleine EMK eingeschaltet werden, um die Größe der Hall-EMK durch Vergleichen zu bestimmen.

Die untersuchten Platten hatten stets ungefähr dieselben Abmessungen. Mit einem Zeissdickenmesser wurde die Stärke der Platten bestimmt. Um verschiedene Fehlerquellen zu vermeiden, ist es erforderlich, daß die Platte eine bestimmte Minimallänge nicht unterschreitet. Diese Länge wurde experimentell bestimmt[1]).

Der Durchmesser der kreisförmigen Magnetpole betrug 4,3 cm, die Breite der zu untersuchenden Platte 1 cm, die Länge 10 cm. Jede Platte wurde wiederholt montiert und gemessen. Auch die Legierungen wurden mehrere Male neu hergestellt, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu kontrollieren. Die gemessenen Werte des Hallkoeffizienten stimmten untereinander bis auf etwa 3% überein. Die Messungen des Hallkoeffizienten wurden bei Zimmertemperatur mit verschiedenen Strömen und Magnetfeldern vorgenommen. Die auftretende Hall-EMK zeigte sich stets dem Hauptstrome und dem Magnetfelde genau proportional.

[1]) Siehe E. H. Hall, Phys. Rev. **26**, 820, 1925, wo man eine eingehende Diskussion vieler Fehlerquellen findet.

Resultat. In Fig. 2 sind die gemessenen Hallkoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung wiedergegeben. Als Abszisse ist der Silbergehalt der Legierung in Atomprozenten gewählt, als Ordinate der Hallkoeffizient in elektromagnetischen CGS-Einheiten. In der Tabelle sind die gemessenen Werte nochmals angegeben. Jeder Koeffizient ist dreimal gemessen, in der Tabelle sind die Mittelwerte angegeben. In der Fig. 2 ist der größte Unterschied zwischen den angegebenen Punkten (gemessenen Werten) und der gezogenen Kurve etwa 3%.

Tabelle 1.

Silbergehalt der Legierung in Atom-%	Hallkoeffizient in elektromagnetischen CGS	Silbergehalt der Legierung in Atom-%	Hallkoeffizient in elektromagnetischen CGS
0	$744{,}5 \cdot 10^{-6}$	77,2	$805{,}6 \cdot 10^{-6}$
24,3	727,7	87,9	872,5
37,8	689,6	94,2	897,7
49,6	715,1	100	930,1
64,6	773,8		

Wie man in der Fig. 2 sieht, hat der Hallkoeffizient einen Minimumwert für einen Silbergehalt von etwa 38%. Es ist nun sehr interessant, daß

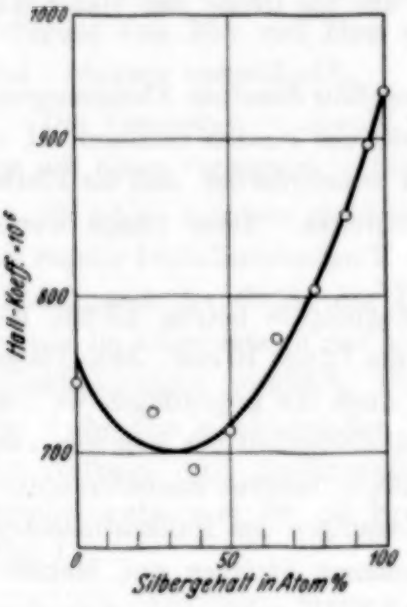


Fig. 2.

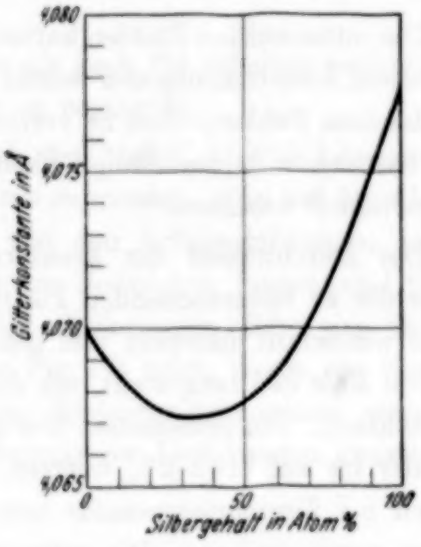


Fig. 3.

auch die Gitterkonstante für eine Gold-Silberlegierung bei etwa 35% Silbergehalt ein Minimum hat.

Die Gitterkonstante der Gold-Silberlegierungen sind von Sachs und Weerts[1]) gemessen und in Fig. 3 angegeben. Fig. 4 gibt die Hallkoeffizienten der Legierung in Abhängigkeit von den zugehörigen Gitterkonstanten. Die Hallkoeffizienten sind hier der in Fig. 2 gezogenen Kurve entnommen.

Wie man sieht, gibt es eine lineare Beziehung zwischen Hallkoeffizient und Gitterkonstante. Die Gerade der Fig. 4 geht nicht durch den Koordinatenursprung.

Schlußbemerkungen. Die Tatsache, daß Hallkoeffizient und Gitterkonstante linear miteinander in Beziehung stehen, scheint uns von großer

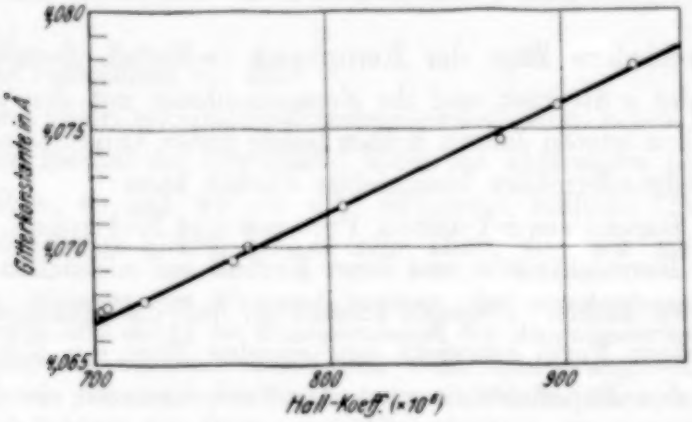


Fig. 4.

Bedeutung. Vielleicht wird es möglich sein, eine theoretische Erklärung dieser Erscheinung zu geben. Auch die Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten wird vielleicht mit der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten zu verknüpfen sein. Außerdem wäre es wichtig, auch bei anderen Legierungen zu untersuchen, ob eine einfache Beziehung zwischen Hallkoeffizient und Gitterkonstante besteht.

Zum Schluß möchten wir den Herren R. Hooykaas und S. A. Troelstra für die Verfertigung der Legierungen und das Ausführen der Messungen danken.

Utrecht, 31. August 1931.

[1]) G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481, 1930.

Übergangswahrscheinlichkeiten von angeregten Kernen.

Von **M. Delbrück** und **G. Gamow** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 21. August 1931.)

Ein angeregter Kern kann alternativ einen weitreichenden α-Strahl, einen sekundären β-Strahl, oder einen γ-Strahl aussenden. Für die Wahrscheinlichkeiten dieser Elementarprozesse werden theoretische obere bzw. untere Grenzwerte abgeleitet. Dadurch ergeben sich obere bzw. untere Grenzen für die relativen Anzahlen der emittierten α-, sekundären β-, und γ-Strahlen. Diese werden mit den experimentell bekannten verglichen. Widersprüche zwischen Theorie und Experiment ergeben sich in keinem Falle.

§ 1. Verschiedene Züge der Kernphysik (α-Zerfall, Zertrümmerung, Feinstruktur der α-Strahlen und ihr Zusammenhang mit den γ-Strahlen) haben sich in den letzten Jahren deuten lassen unter Annahme eines Kernmodells, das folgendermaßen beschrieben werden kann:

Der Kern besteht aus α-Teilchen, Protonen und Elektronen. Über das Verhalten der Kernelektronen und ihren Einfluß auf α-Teilchen und Protonen wissen wir nichts. Dagegen scheint es, daß die Quantenmechanik in ihrer bisherigen Form ausreicht, um einzelne Züge der Kernstruktur, soweit sie in *den* Experimenten zum Ausdruck kommen, in denen nur α-Teilchen und Protonen und γ-Strahlen eine Rolle spielen, zu beschreiben. Das heißt, es gibt diskrete Energiestufen, der Energiesatz gilt, und die beobachteten Umwandlungen sind Konsequenzen von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen; die Wechselwirkung wird beschrieben durch eine Energiefunktion, die nur von den relativen Raumkoordinaten aller Teilchenpaare abhängt.

Über diese Wechselenergie ist man nur vage orientiert. Für Abstände größer als 10^{-12} cm ist sie gleich der Coulombschen elektrostatischen Energie, für α-Teilchen und Protonen also positiv. Für kleinere Abstände muß die Energie jedoch steil abnehmen und negativ werden. Bis zu wie kleinen Abständen diese Abnahme anhält, ist jedoch unbekannt.

Im folgenden wollen wir nun diskutieren, wie weit die experimentell festgelegten Übergangswahrscheinlichkeiten von *angeregten Kernen* mit den nach diesem Modell theoretisch zu erwartenden vereinbar sind. Es wird sich zeigen, daß die Theorie nur sehr unsichere Aussagen machen kann, so daß kein Widerspruch gegen das Experiment entsteht.

§ 2. Ein *angeregter Kern* kann drei Arten von alternativen Übergangsprozessen machen.

1. Strahlungsübergang nach einem tieferen Niveau (γ-Strahlung),

2. Herauswerfen eines Schalenelektrons durch direkte mechanische Wechselwirkung zwischen Kern und Hülle (sekundäre β-Strahlung) durch „infernal conversion".

3. α-Zerfall vom angeregten Zustand aus (weitreichende α-Strahlen).

Wir nennen nun die Absolutwerte der vom n-ten Kernniveau *pro Zerfall* ausgesandten α-, sekundären β-, und γ-Strahlen N_α^n, N_β^n, N_γ^n. Dann ist

$$N_\alpha^n + N_\beta^n + N_\gamma^n = p^n, \tag{1}$$

wo p^n der Prozentsatz der n-ten Kernanregung ist. [Die Anregung braucht nicht das *direkte* Resultat des vorangegangenen (α- oder β-) Zerfalls zu sein, vielmehr darf sie auch durch nachfolgende γ- oder sekundäre β-Strahlung entstehen.]

Weiter bezeichnen wir mit:

a^n die a priori α-Zerfallswahrscheinlichkeit vom n-ten Niveau. Prinzipiell kann hierbei der (Produkt-) Kern im angeregten (m-ten) Zustand zurückbleiben, so daß wir ein $a^{m\,n}$ definieren müßten. Faktisch ist die Wahrscheinlichkeit hierfür immer sehr klein, wie wir zeigen können[1]).

[1]) *Die Messung der Energiedifferenzen der verschiedenen weitreichenden Gruppen ergibt also direkt die Energieniveaus des Ausgangskernes.* Man könnte diese Behauptung zunächst anzweifeln, wenn man erwägt, daß ja auch der Produktkern in verschiedenen Zuständen zurückbleiben kann, eine Möglichkeit, die erst vor kurzem zur Deutung der Feinstruktur der ***normalen*** α-Strahlung von ThC mit Erfolg herangezogen wurde. Bei den weitreichenden Strahlen von RaC′ und ThC′ haben wir es jedoch sicher nicht mit einer solchen Überlagerung der Anregungsstufen des Ausgangs- und Produktkerns zu tun, aus folgenden Gründen: die normalen α-Teilchen von RaC′ und ThC′ zeigen keine Feinstruktur. (Die Homogenität der normalen Gruppen von RaC′ und ThC′ ist gut verbürgt. Die erste Anregungsstufe der Produktkerne muß also verhältnismäßig hoch liegen.) Die Anregung des Produktkerns durch *normal* dissoziierende α-Teilchen ist also klein. Man überlegt nun leicht, daß für *weitreichende* α-Teilchen eine Anregung des Produktkernes nur wenig wahrscheinlicher sein kann.

In der Tat, nach Formel (5) finden wir als das Verhältnis der Zerfallskonstanten für zwei verschiedene Anregungen des Produktkerns (wobei wir die Geschwindigkeiten der herausgeschleuderten α-Partikel mit v und v' bezeichnen wollen):

$$\log \frac{a}{a'} = \frac{4\pi e^2}{h}(Z-2)\left(\frac{1}{v'} - \frac{1}{v}\right). \tag{5a}$$

Nähme man nun z. B. an, daß die von Rutherford bei RaC′ gefundenen weitreichenden Gruppen mit den Überschußenergien $4{,}11 \cdot 10^{-6}$ und $3{,}74 \cdot 10^{-6}$ Erg in Wirklichkeit von der verschiedenen Anregung des Produktkerns herrühren, so müßten gemäß (5a) *erstens* diese Gruppen ein Intensitätsverhältnis 3 : 1 haben (was etwa der Fall ist), *zweitens* aber müßte die Normalgruppe dieselbe Aufspaltung zeigen mit dem Intensitätsverhältnis 5 : 1, was sicher nicht der Fall ist.

Solch eine Anregung des Produktkerns ist auch bisher bei *weitreichenden* Strahlen nicht beobachtet worden.

$b^n = \Sigma b_{m\,n}$ die Summe der a priori-Wahrscheinlichkeiten einer Ionisierung der Elektronenschale mit Übergang zu einem tieferen (m-ten) Kernniveau. (Jedes $b_{m\,n}$ stellt wieder die Summe der Wahrscheinlichkeiten einer $K, L \ldots$ Ionisation dar.)

$c^n = \Sigma c_{m\,n}$ die a priori *Strahlungs*übergangswahrscheinlichkeiten vom n-ten Niveau nach allen tieferen.

N_a^n ließ sich für RaC′ und ThC′ für mehrere Niveaus gut bestimmen.

N_β^n und N_γ^n lassen sich erst genau angeben, wenn die Einordnung der γ-Linien in ein Termschema durchgeführt ist. Das ist bisher für RaC′ nicht gelungen (für ThC′ ist sogar gar keine γ-Strahlung beobachtet). Immerhin folgt aus den Messungen von Gray über die gesamte Wärmeentwicklung, daß bei RaC′ p^n (und damit N_γ^n) für einige Niveaus nur wenig kleiner als 1 sein kann.

Bei bekanntem $N_a^n, N_\beta^n, N_\gamma^n$ ergibt sich nun die *relative Größe* von a^n, b^n und c^n gemäß:

$$a^n : b^n : c^n = N_a^n : N_\beta^n : N_\gamma^n. \tag{2}$$

Die experimentelle *oder* theoretische Festlegung des Absolutwertes *einer* Übergangswahrscheinlichkeit würde uns also mit einem Schlage die Absolutwerte *aller* Übergangswahrscheinlichkeiten liefern und damit eine wesentliche Handhabe für ein weiteres Eindringen in die Kernmechanik.

Experimentelle Bestimmungen des Absolutwertes liegen nicht vor. Es würde sich ja dabei um die Messung der außerordentlich kurzen Verweilzeit im angeregten Kernzustand handeln ($< 10^{-11}$ sec). Eine experimentelle Bestimmung kommt deshalb wohl auch in Zukunft nicht in Frage.

§ 3. Wir sind somit angewiesen auf eine sorgfältige Diskussion der theoretisch zu erwartenden Größenordnungen von a^n, b^n und c^n:

Für c^n läßt sich nur eine obere Grenze angeben. Stellt man sich nämlich die Anregung des Kernes so vor, daß sich *ein* α-Teilchen in einer höheren Quantenbahn bewegt und Dipolstrahlung aussendet, so ergibt die Vertauschungsrelation zwischen Impuls und Koordinate, daß

$$\sum_l (E_n - E_l)\,|r_{n\,l}|^2 = \frac{h}{2\,m}, \tag{3}$$

wobei die Summe über alle über und unter dem n-ten gelegenen Niveaus zu erstrecken ist. Das ergibt eine obere Grenze für die einzelnen Matrixelemente $r_{n\,l}$ der Koordinate und damit für die Dipolstrahlung[1]):

$$c_{m\,n} < (E_n - E_m)^2 \frac{(2e)^2}{h^2 m c^3} = (E_n - E_m)^2 \cdot 4{,}70 \cdot 10^{27}. \qquad (4)$$

Es kann aber sehr wohl sein, daß $c_{m\,n}$ im allgemeinen *sehr viel kleiner* ist. Aus folgenden Gründen:

Zunächst wissen wir, daß die freien Kernelektronen an der Ausstrahlung nicht direkt beteiligt sein können[2]), da ja dann, wie oft hervorgehoben, die Kernniveaus ganz unscharf sein müßten. Ignorieren wir andererseits die Existenz der freien Kernelektronen vollständig, so haben wir in den Kernen der Thoriumreihe Gebilde vor uns, die nur aus Teilchen gleicher spezifischer Ladung bestehen. Für solche Systeme fällt aber der Massenschwerpunkt immer mit dem Ladungsschwerpunkt zusammen. Da der erste bei jeder freien Schwingung in Ruhe bleibt, verschwindet also das Dipolmoment und die Ausstrahlung wird vermindert[3]) im Verhältnis $\left(\frac{\text{Wellenlänge des Lichts}}{\text{Radius des Kerns}}\right)^2$, d. h. um einen Faktor von der Größenordnung 10^5.

Zu unserer Dipolformel würden wir dagegen gelangen, wenn wir das Modell des Leucht-α-Teilchens so erweitern, daß wir uns die freien Elektronen an dem Restkern festgeklebt denken, so daß die spezifische Ladung des Restkernes von der des α-Teilchens verschieden wird. Nun müssen die Verhältnisse aber in Wirklichkeit wesentlich anders liegen. Ein angeregtes α-Teilchen kann sich ja wegen des Potentialwalles nicht aus dem eigentlichen Kerngebiet entfernen. Seine Bahn muß zum größten Teil zwischen den anderen α-Teilchen verlaufen. Dabei gibt es seine Anregungsenergie sofort an andere Teilchen ab, für ein einzelnes α-Teilchen wird also im allgemeinen keine periodische Bahn existieren, d. h. wir haben in jedem Falle starke Kopplung vor uns. Die einseitige Zuordnung der freien Elektronen zu einem Restkern dürfte also ein viel zu großes Dipolmoment ergeben. Wir glauben deshalb, daß die durch Formel (4) gegebene obere Grenze in Wirklichkeit *erheblich unterschritten* wird.

Für a^n läßt sich nur eine untere Grenze angeben.

In unserem Modell betrachten wir die Bewegung eines α-Teilchens im mittleren Felde des Restkernes. Das Potential dieses Feldes bildet

[1]) Diese Größe ist für α-Teilchen und Protonen gleich, da sie von e^2/m abhängt.

[2]) c^n würde dann sehr viel größer sein.

[3]) Auf diese Möglichkeit hat Prof. Bohr uns aufmerksam gemacht.

im Kern eine Mulde, die außen von einem breiten Wall umgeben ist. Die Zerfallskonstante a^n hängt nun im wesentlichen davon ab, einen wie großen Teil des Walles das α-Teilchen mit negativer kinetischer Energie zu durchqueren hat, also von der Höhe des Walles (Ordnungszahl Z des Elements) von der Energie des α-Teilchens (Geschwindigkeit v) und von der Stelle, wo das Teilchen von innen kommend seine kinetische Energie verbraucht hat (effektiver Kernradius r_n):

$$a^n = \frac{\pi h}{2 m_a r_n^2} e^{-\frac{4\pi e^2}{h}\frac{(Z-2)}{v} + \frac{8e\sqrt{m_a}}{h}\sqrt{(Z-2)r_n}}. \qquad (5)$$

Gemäß dieser Formel hängt a^n von dem unbekannten effektiven Kernradius r_n sehr stark durch das Glied im Exponenten ab. Zum Beispiel ist das Exponentialglied für RaC:

$$e^{\frac{8e\sqrt{m_a}}{h}\sqrt{(Z-2)r_n}} \sim e^{36\cdot 10^6\sqrt{r_n}}; \quad [r_0 = 0{,}69\cdot 10^{-12}].$$

Nun läßt sich r_0 für den Grundzustand aus der Zerfallskonstante berechnen. Es fragt sich also, in welcher Richtung und wieviel es sich für angeregte Zustände ändern kann. Wenn wir uns daran erinnern, daß die Radiusänderung als Funktion der Anregungsenergie das innere Profil der Potentialmulde, gegen die das α-Partikel beim Zerfall anlaufen muß, beschreibt, so erkennen wir, daß der Radius jedenfalls monoton mit der Energie wachsen sollte. Um wieviel läßt sich aber gar nicht theoretisch voraussagen. Somit können wir für a^n nur eine *untere Grenze* angeben.

Über die Größenordnung von b^n läßt sich theoretisch nur sehr wenig sagen. Bis vor kurzem schrieb man ja alle sekundären β-Elektronen nicht einer direkten Wechselwirkung mit dem Kern zu, sondern man dachte sie sich entstanden durch Photoeffekt der γ-Strahlen im eigenen Atom, wodurch ihre Anzahl notwendig ein Bruchteil von N_γ^n würde. Es haben sich aber entscheidende Gründe gegen die Hypothese des Photoeffektes im Falle der harten γ-Strahlen beibringen lassen[1]). Man muß vielmehr annehmen, daß die sekundären β-Strahlen durch die Kräfte entstehen, die auf das Elektron wirken, wenn es bis an den Kern herankommt. Wie groß muß nun dieser Effekt erwartet werden? Zunächst einmal muß er verschwinden (in Übereinstimmung mit der Erfahrung) für solche Eigenfunktionen, deren elektrische Dichte am Kern nahezu Null ist (für $l > 1$) und muß für die übrigen (ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erfahrung) pro-

[1]) Siehe H. Casimir, Nature **126**, 953, 1930.

portional mit der Dichte am Kern sein. Seine absolute Größe ist aber bei unserer Unkenntnis der wirkenden Kräfte nur roh abschätzbar[1]).

Wir wollen eine untere Grenze herleiten. Wir wollen annehmen, daß die Abweichung des Potentials im Kerngebiet klein ist gegen Ze^2/r. Dann liefert die Störungstheorie[2])

$$b_{mn} > 2 \cdot \frac{2\pi}{h} V_{KE}^2 \sim 2 \frac{2\pi}{h} \left[V \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \, \psi_K(0) \, \psi_E(0) \right]^2. \tag{6}$$

Dabei ist ψ_K die Eigenfunktion des K-Elektrons, ψ_E die Eigenfunktion des mit der Energie E ionisierten Elektrons (sie gehört dem kontinuierlichen Spektrum an und ihre Normierung muß mittels der Energie als Basisfunktion getroffen werden), V_{KE} das Matrixelement der Störungsenergie V, r der Kernradius. Nun ist

$$\psi_K(0) = \frac{1}{\pi \sqrt{a^3}}; \quad \psi_E(0) \sim \frac{1}{\pi a^{3/2}} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{3/4} \frac{1}{\sqrt{2E}} e^{\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{E_0}{E}}},$$

wobei a der Radius der K-Schale, E_0 die Energie der K-Elektronen sind.

Damit ergibt sich

$$b_{mn} > 2 \cdot \frac{2\pi}{h} \left[V \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{1}{\pi^{3/2} a^3} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{3/4} \frac{1}{\sqrt{2E}} e^{\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{E_0}{E}}} \right]^2.$$

Nimmt man hierbei $V = \frac{e^2}{r} \ll \frac{Ze^2}{r}$, $r = 10^{-12}$, $E = 10^6$ Volt, und a von RaC′, so erhält man

$$b_{mn} > 6 \cdot 10^{10}.$$

Das ist die von Fowler[3]) mit Hilfe einer schwierigen Ausrechnung eines speziellen Modells erzielte Größenordnung. Wir wollen sie als untere

---

[1]) Wir wissen zwar nicht, ob dies Problem nicht über den Rahmen der relativistischen Wellenmechanik hinausgeht. Wir wissen wohl, daß für die Elektronen im Kern die bisherigen Begriffsbildungen versagen; dies Versagen äußert sich am krassesten in der Erscheinung des kontinuierlichen β-Spektrums. Die sekundären β-Strahlen haben jedoch in charakteristischem Gegensatz dazu ein scharfes Linienspektrum. Wir vermuten deshalb, daß man erst dann an die Grenze der Anwendbarkeit der Quantenmechanik kommt, wenn nach dem detaillierten Verhalten eines Elektrons im Kern gefragt wird, und nicht, wie bei unserem Problem, nur nach dem mittleren Verhalten eines nur von außen her und schwach mit dem Kern reagierenden Elektrons. Aus dieser Erwägung heraus möchten wir die im Text gegebene Grenze für bindend halten.

[2]) Siehe z. B. P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik, § 54. Leipzig, Hirzel, 1930.

[3]) R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **129**, 1, 1930.

Grenze ansehen, da die im oder am Kern auf das Elektron wirkenden Störungen wohl jedenfalls größer als e^2/r sein müssen[1]).

Zusammenfassend haben wir also

$$a^n > \frac{\pi h}{2 m_a r_0^2} e^{-\frac{4\pi e^2}{h}\frac{(Z-2)}{v} + \frac{8e\sqrt{m_a}}{h}\sqrt{(Z-2)r_0}},$$

$$b_{m\,n} > 6 \cdot 10^{10}$$

für Elektronen der K-Schale und 10^6 Volt/Elektronen.

$$c_{m\,n} < (E_n - E_m)^2 \cdot 5 \cdot 10^{27}.$$

§ 4. Damit vergleichen wir nun die Resultate für die ersten zwei kürzlich von Rutherford gemessenen Niveaus von RaC′ (Energien $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ und $2{,}3 \cdot 10^{-6}$) und für die beiden früher festgestellten Niveaus von ThC′ (Energien $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ und $3{,}0 \cdot 10^{-6}$).

Zunächst ist für RaC′:

	experimentell	theoretisch [2])
1. Niveau $N_a^1 : N_\gamma^1 = a^1 : c^1 = 0{,}5 \cdot 10^{-6} : 0{,}6$	$= 900 \cdot 10^{-9}$	$> 4 \cdot 10^{-9}$
2. Niveau $N_a^2 : N_\gamma^2 = a^2 : c^2 = 17 \cdot 10^{-6} : 0{,}3$	$= 600 \cdot 10^{-7}$	$> 3 \cdot 10^{-7}$

für ThC′:

	experimentell	theoretisch
1. Niveau $N_a^1 : N_\gamma^1 = a^1 : c^1 = 65 \cdot 10^{-6} : (< 0{,}01)$	$> 65 \cdot 10^{-4}$	$> 0{,}05 \cdot 10^{-4}$
2. Niveau $N_a^2 : N_\gamma^2 = a^2 : c^2 = 180 \cdot 10^{-6} : (< 0{,}01)$	$> 180 \cdot 10^{-4}$	$> 1{,}7 \cdot 10^{-4}$

Wir sehen also, daß in allen Fällen die experimentellen Werte auf den erlaubten Seiten der theoretischen liegen. Wir sehen auch, daß die Nichtbeobachtung von γ-Strahlen bei ThC′ keinerlei Schwierigkeit bedeutet. $a : c$ ist zwar für das erste Niveau 1000 mal größer als die theoretische untere Grenze, aber sowohl $a_{\text{theor.}}$, wie auch $c_{\text{theor.}}$ könnten leicht um solche Größenordnung falsch sein. Für RaC′ können wir ausrechnen, welche Radiusänderung z.B. nötig wäre, um $(a/c)_{\text{theor.}}$ mit $(a/c)_{\text{exper.}}$ in Einklang zu bringen.

Es ergibt sich für 1. Niveau $r^1 = 9{,}7 \cdot 10^{-13}$,

für 2. Niveau $r^2 = 9{,}6 \cdot 10^{-13}$;

für den Grundzustand ist $r^0 = 8{,}9 \cdot 10^{-13}$.

---

[1]) $b_{m\,n}$ hängt vom *Quadrat* der Störung im Kern ab. Diese könnte durchaus 100mal größer sein als e^2/r. Dann versagt das gewöhnliche Störungsverfahren. Man erkennt aber, daß $b_{m\,n}$ in Wirklichkeit unsere untere Grenze um vier bis fünf Zehnerpotenzen überschreiten kann.

[2]) Diese Werte sind mit Hilfe älterer Messungen von a^0 für RaC′ berechnet. Ihnen zufolge existierte eine Anomalie in der Aufeinanderfolge der Radien der Elemente der Radiumreihe. Dieselbe Anomalie wurde vorausgesetzt, um den Radius von ThC′ abzuschätzen. Nach neueren Messungen von Jacobsen

Weiter vergleichen wir b mit c, deren Verhältnis aus Messungen von Ellis und Aston für viele Linien von RaC′ genau bekannt ist. Nach diesen Experimenten zerfallen die Linien in zwei Gruppen: mit $b:c$ gleich 0,006 für die eine und 0,0016 für die andere. Der theoretische obere Grenzwert von c für eine mittlere Wellenlänge ist $2 \cdot 10^{16}$. Für b setzen wir die angegebene untere Grenze ein. Dann wird also

$$\left(\frac{b}{c}\right)_{\text{theor.}} > 6 \cdot 10^{10} : 2 \cdot 10^{16} = 3 \cdot 10^{-6}.$$

Auch hier entsteht also kein Widerspruch gegen die theoretischen Vorstellungen. Die Spanne zwischen Experiment und theoretischer Grenze ist etwa 1000.

Wir wollen so zusammenfassen:

Die experimentellen Resultate halten sich überall weit innerhalb der von der Theorie gesteckten Grenzen. Hieran werden weitere Experimente kaum etwas ändern. Die vorläufig noch so spärlichen Anwendungsbeispiele der entwickelten Methode reichen jedoch noch nicht aus, um plausible Hinweise daraus abzuleiten, wie a, b und c einzeln abgeändert werden müssen. Dagegen dürfte klar geworden sein, daß systematische weitere Experimente uns die Möglichkeit geben müssen, auf dem hier begonnenen Wege, durch Abgleichung von a^n, b^n und c^n gegeneinander, schrittweise zu immer präziseren Aussagen über diese nächst den Eigenwerten wichtigsten Größen der Kernmechanik zu gelangen.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, August 1931.

(Nature, im Erscheinen) ist aber a^0 etwa 100mal kleiner als früher angenommen. Damit werden die Werte der letzten Spalte 100mal kleiner und die Ungleichungen erst recht erfüllt.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.)

Bemerkungen zur Magnetostriktion ferromagnetischer Stoffe.

Von **M. Kersten** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. September 1931.)

Zur Erklärung experimenteller Beobachtungen wird gezeigt, daß unter gewissen Voraussetzungen längs der Hystereseschleife eine Vorzeichenumkehr der Magnetostriktion und der elektrischen Leitfähigkeit erwartet werden muß.

Während bisher bei Nickel stets nur negative Magnetostriktionswerte gefunden wurden, hat G. Dietsch bei der Messung der Magnetostriktion des Nickels längs der Hystereseschleife auch positive Werte festgestellt[1]). Daß diese Erscheinung bisher unbekannt blieb, führt Dietsch auf die geringe Empfindlichkeit der früheren Messungen zurück. Es soll hier gezeigt werden, daß der von Dietsch beobachtete Effekt erwartet werden muß.

Unter Magnetostriktion schlechthin versteht man die relative Längenänderung in der Richtung eines äußeren magnetischen Feldes, bezogen auf den unmagnetischen Ausgangszustand. Dieser „unmagnetische" Zustand ist bei einem Ferromagnetikum dadurch gekennzeichnet, daß die Magnetisierungsvektoren J der Weiss-Heisenbergschen Bezirke die Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit einnehmen, die durch bestimmte Kristallrichtungen[2]) und durch elastische Spannungen[3]) festgelegt sind, und die wir im folgenden kurz „Vorzugslagen" nennen wollen. Wegen der gleichmäßigen Verteilung der J-Vektoren über parallele und antiparallele Richtungen ist eine resultierende Magnetisierungskomponente nach außen hin nicht wahrnehmbar.

Wir bezeichnen den Winkel zwischen dem Vektor des äußeren Feldes H und dem Magnetisierungsvektor J eines Elementarbereichs mit ϑ. Dann gilt im unmagnetischen Zustand $\overline{\cos\vartheta} = 0$. Hinsichtlich der Wirkung auf die Magnetostriktion besteht kein Unterschied zwischen den beiden Richtungen ϑ und $\vartheta + \pi$, es ist also nicht $\cos\vartheta$, sondern der Absolut-

[1]) G. Dietsch, ZS. f. techn. Phys. **12**, 380, 1931.

[2]) Vgl. z. B. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **69**, 287, 1931; dort auch weitere Literaturangaben.

[3]) R. Becker, ebenda **62**, 253, 1931.

wert $|\cos\vartheta|$ oder das Quadrat $\cos^2\vartheta$ für die Magnetostriktion maßgebend. Bei isotroper Verteilung der Vorzugsrichtungen über die Einheitskugel z. B. erhalten wir im unmagnetischen Zustand $\overline{|\cos\vartheta|} = 0{,}5$. Falls bei hinreichend starken Spannungen die Vorzugsrichtungen im wesentlichen vom Verzerrungstensor bestimmt werden[1]), was wir im folgenden stets annehmen wollen, so bestehen im remanenten Zustand die gleichen Vorzugslagen wie im unmagnetischen Ausgangszustand. Für die folgenden Betrachtungen ist die Feststellung wichtig, daß in diesem Falle in allen Elementarbereichen der Absolutwert $|\cos\vartheta|$ für die Remanenz und den unmagnetischen Zustand gleich ist. Der Unterschied liegt nur darin, daß bei der Remanenz sämtliche J-Vektoren eine positive Komponente in der Richtung des zuvor eingeschalteten Feldes aufweisen, während sich im unmagnetischen Zustand die positiven und negativen Komponenten gegenseitig aufheben.

Durch das Einschalten eines äußeren Feldes werden die J-Vektoren in die Feldrichtung eingedreht, oder sie „klappen" unstetig in solche Gleichgewichtslagen um, die der Feldrichtung möglichst nahe liegen. Während dieses Vorganges wächst $|\cos\vartheta|$. Bei der Sättigung schließlich wird für alle Elementarbereiche $\cos\vartheta = 1$. Gleichzeitig tritt bei zunehmendem äußeren Feld Magnetostriktion auf. Bei Nickel entsteht gegenüber dem Ausgangszustand eine bis zur Sättigung monoton zunehmende Kontraktion in der Feldrichtung. Gleichzeitig erscheint eine Querdehnung vom halben Betrag der Längskontraktion, so daß das Gesamtvolumen in erster Näherung konstant bleibt.

Eine Vergrößerung des Betrages $|\cos\vartheta|$ liefert bei Nickel also negative Magnetostriktion. Positive Magnetostriktion bei Nickel ist dagegen zu erwarten, wenn es Zustände gibt, für die $|\cos\vartheta|$ kleiner ist als im unmagnetischen Ausgangszustand, auf den die Magnetostriktion bezogen wird, d. h. falls in der zum Feld lotrechten Ebene die Komponenten der J-Vektoren bei bestimmten Feldstärken größer sind als im unmagnetischen Bezugszustand.

R. Becker hat ein Beispiel für einen solchen Fall bei Nickel angegeben[2]). Die an Nickeldraht unter Zug gemessenen Magnetisierungskurven konnten quantitativ durch die Vorstellung beschrieben werden, daß die J-Vektoren durch den äußeren Zug bei Abwesenheit eines äußeren Feldes quer zur Drahtachse gestellt werden, wobei $\cos\vartheta = 0$ wird, also kleiner als im Ausgangszustand ohne Zug. Dadurch entsteht eine der

[1]) R. Becker, l. c.
[2]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 665, 1930.

elastischen Dehnung überlagerte positive Magnetostriktion in der Drahtrichtung, die bei hinreichend starkem Zug 50% des Betrages der normalen, am ungespannten Nickel gemessenen Sättigungsmagnetostriktion erreichen müßte.

Während dieser von R. Becker beschriebene Effekt vorläufig nur indirekt dadurch bestätigt wurde, daß verschiedene Forscher bei Nickeldraht unter Zug eine um nahezu 50% größere negative Magnetostriktion fanden, als sie vorher ohne Zug gemessen hatten[1]), findet Dietsch direkt einen positiven Wert für die Magnetostriktion, der dadurch gedeutet werden kann, daß an bestimmten Stellen der Hystereseschleife ebenfalls die Komponenten der J-Vektoren in der Querschnittsebene — lotrecht zum Feld — größer sind als im unmagnetischen Ausgangszustand.

Die von R. Becker für einzelne Elementarbereiche angegebenen Magnetisierungskurven[2]), die wir qualitativ zur Veranschaulichung benutzen dürfen, zeigen deutlich, daß auf dem absteigenden Ast der Hystereseschleife zwischen der Remanenz und dem Einsetzen der Barkhauseneffekte die Beträge $|\cos \vartheta|$ kleiner sind als im unmagnetischen bzw. im remanenten Zustand, so daß in diesem Gebiet bei Nickel eine positive Magnetostriktion zu erwarten ist.

Entsprechend wird bei der normalen Hystereseschleife (Fig. 1), die sich additiv aus den Teilkurven zusammensetzt, zwischen der Remanenz C und ungefähr der Koerzitivkraft positive Magnetostriktion auftreten. Der remanente Zustand wird gegenüber dem unmagnetischen praktisch keine Magnetostriktion zeigen.

Zum Vergleich ist die von Dietsch angegebene Kurve in Fig. 2 schematisch mit den der Hystereseschleife (Fig. 1) entsprechenden Buchstaben dargestellt.

Fig. 2 zeigt ferner, daß Dietsch trotz der hohen Meßempfindlichkeit im Anfang der jungfräulichen Kurve bis zu einer Feldstärke, die etwa der halben Koerzitivkraft entsprechen dürfte (Punkt A, Fig. 1 und 2), keine Magnetostriktion erhalten hat. Auch dieser Effekt ist verständlich:

Im unmagnetischen Zustand hat die eine Hälfte der J-Vektoren positive, die andere negative Komponenten in der Feldrichtung. Solange im Anfangsteil der Nullkurve die Magnetisierung im wesentlichen reversibel, also mit wenigen Barkhauseneffekten verläuft, vergrößern sich nach den vorangehenden Betrachtungen die Beträge $|\cos \vartheta|$ der einen Hälfte der J-Vektoren, während sich die der anderen Hälfte verkleinern, d. h. $|\cos \vartheta|$

[1]) Vgl. R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 666, 1930, Fußnote *.
[2]) R. Becker, ebenda **62**, 265, 1930; vgl. besonders Fig. 3b und 3c.

wächst für alle J-Vektoren $0 < \vartheta < \pi/2$ und nimmt ab für alle J-Vektoren $\pi/2 < \vartheta < \pi$. Der für die Magnetostriktion maßgebende Mittelwert $\overline{|\cos\vartheta|}$ bleibt im Anfang der Nullkurve (zwischen 0 und A) praktisch konstant. Es tritt etwa bis zur halben Koerzitivkraft keine Magnetostriktion auf.

Die Fig. 8 der Arbeit von Dietsch, in der die Wirkung mechanischer, plastischer Belastung auf die Magnetostriktion dargestellt wird, bestätigt

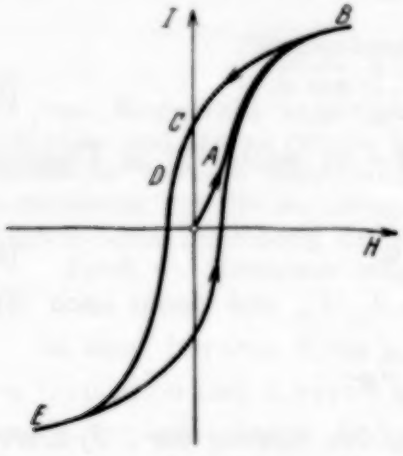


Fig. 1. Magnetisierungskurve.

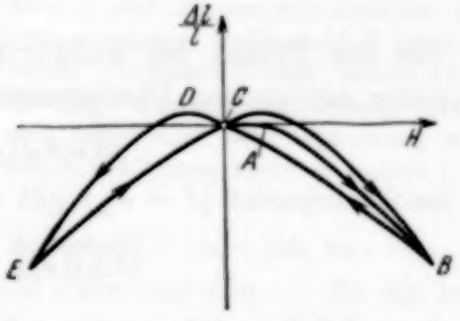


Fig. 2. Magnetostriktion längs einer Magnetisierungskurve von Nickel [1]).

qualitativ diese Auffassung, denn ebenso wie die Koerzitivkraft mit zunehmender plastischer Verformung steigt, vergrößert sich auch das Anfangsgebiet, in dem Dietsch keine Magnetostriktion findet.

Wir wollen schließlich den Anstieg $d\lambda/dJ$ der Magnetostriktionskurve $\Delta l/l = \lambda = \lambda(J)$ quantitativ abschätzen[2]).

Wenn die kristallographische Anisotropie der Magnetostriktion — wie bei Nickel — in erster Näherung vernachlässigt werden darf, gilt für die Magnetostriktion eines Elementarbereichs

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \approx c \cdot \cos^2\vartheta, \tag{1}$$

bezogen auf den Zustand $\cos\vartheta = 0$. Bei isotroper Verteilung der Vorzugslagen und der Kristallachsen über die Einheitskugel ist im unmagnetischen und im remanenten Zustand $\overline{\cos^2\vartheta} = {}^1/_3$. Wir erhalten daher $c = {}^3/_2\,\bar{\lambda}_\infty$.

[1]) Für unsere qualitativen Betrachtungen spielt es keine Rolle, daß diese von Dietsch angegebene Magnetostriktionsschleife nur im Bereich kleiner Feldstärken (bis 10 Oersted) gemessen wurde.

[2]) Herrn Prof. Dr. R. Becker danke ich auch an dieser Stelle für den Hinweis auf die folgende quantitative Betrachtung.

wenn $\bar{\lambda}_\infty$ die am polykristallinen Stoff gemessene Sättigungsmagnetostriktion bedeutet. Für Nickel gilt

$$c = -\tfrac{3}{2} \cdot 3{,}6 \cdot 10^{-5}\,^{1}) = -5{,}4 \cdot 10^{-5}.$$

Aus (1) ergibt sich

$$d\lambda = 2\,c \cos\vartheta\, d\cos\vartheta.$$

Mit $J = J_\infty \cdot \cos\vartheta$ erhalten wir für einen Elementarbereich

$$\frac{d\lambda}{dJ_\infty \cos\vartheta} = \frac{d\lambda}{dJ} = \frac{2c}{J_\infty} \cdot \cos\vartheta \qquad (J_\infty = \text{Sättigungsmagnetisierung})$$

und durch Mittelung über alle Bereiche

$$d\bar{\lambda}/d\bar{J} \approx \overline{d\lambda/dJ} = \frac{2c}{J_\infty} \cdot \overline{\cos\vartheta}. \tag{2}$$

Für den Anfang der Nullkurve ($\overline{\cos\vartheta} = 0$) ergibt (2) in Übereinstimmung mit unseren Überlegungen

$$\overline{(d\lambda/dJ)}_{J=0} = 0. \tag{3}$$

Im Remanenzpunkt ($J = J_R$) gilt $\overline{\cos\vartheta} = J_R/J_\infty$ und damit nach (2):

$$\overline{(d\lambda/dJ)_R} = \frac{2c}{J_\infty^2} \cdot J_R.$$

Mit $J_R = 0{,}5\,J_\infty$ erhalten wir bei Nickel für den Anstieg der $\lambda(J)$-Kurve im oberen Remanenzpunkt (C in Fig. 1):

$$(d\bar{\lambda}/d\bar{J})_R \approx \overline{(d\lambda/dJ)}_R = \frac{c}{J_\infty} = -\frac{5{,}4 \cdot 10^{-5}}{4{,}9 \cdot 10^{2}} = -1{,}1 \cdot 10^{-7} \text{ pro } J\text{-Einheit.} \tag{4}$$

Aus dem Vorzeichen ist ersichtlich, daß die Magnetostriktion bei Nickel auf dem absteigenden Ast der Magnetisierungskurve links von C (Fig. 1) gegenüber der Remanenz, bei hinreichend großen Eigenspannungen also auch gegenüber dem unmagnetischen Zustand positiv sein muß. Das Maximum der (positiven) Magnetostriktion müßte nach (3) etwa bei der Koerzitivkraft liegen. Dietsch gibt keine bis zur Sättigung ausgesteuerte Magnetostriktionskurve an, die zur quantitativen Nachprüfung der Beziehung (4) dienen könnte.

Die gleichen Effekte — natürlich mit umgekehrten Vorzeichen — sind bei einem Ferromagnetikum zu erwarten, das in allen kristallographischen Richtungen *positive* Magnetostriktion bei Sättigung aufweist. Auch die Hystereseerscheinungen der elektrischen Leitfähigkeit ferromagnetischer Stoffe[2]) können in gleicher Weise gedeutet werden.

Berlin-Siemensstadt, im August 1931.

---

[1]) Vgl. M. Kersten, ZS. f. Phys. **71**, 553, 1931.

[2]) F. Vilbig, Arch. f. Elektrotechn. **22**, 194, 1929; O. Stierstadt, Phys. ZS. **31**, 561, 1930; Phys. Rev. **37**, 1356, 1931.

(Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin-Siemensstadt.)

Die Feldstärke im normalen Kathodenfall.

Von **Max Steenbeck** in Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen am 10. September 1931.)

Die von Rogowski abgeleitete Erweiterung des Extremalpostulates von Compton und Morse für die Feldstärke im normalen Kathodenfall führt zu quantitativ besseren Resultaten. Der vom Verfasser früher beschriebene Mechanismus für die automatische Einstellung einer nur teilweisen, stromproportionalen Bedeckung der Kathode mit konstanter Brennspannung wird durch die Neuformulierung der Extrembedingung nicht geändert.

In einer früheren Notiz in dieser Zeitschrift[1]) habe ich versucht, die von Compton und Morse[2]) aufgestellte Extremalforderung für die Ionisierung im kathodischen Fallgebiet bei normalen Glimmentladungen anschaulich abzuleiten. Inzwischen sind diese Überlegungen von Rogowski[3]) aufgenommen und um einen wesentlichen Schritt weitergeführt. Im folgenden gebe ich einige Ergänzungen zu meiner früheren Arbeit.

Compton und Morse fordern — ohne nähere Begründung —, daß das Feld im normalen Kathodenfallraum sich so einstellen müsse, daß ein Elektron auf dem Wege von der Kathode durch das Fallgebiet mit möglichst geringem Energieverbrauch neue Ionen bildet. *Wie* diese Feldeinstellung automatisch vor sich geht, und daß sie für kleinere Stromstärken zu einer nicht vollständigen, aber stromproportionalen Bedeckung der Kathode führt, wurde von mir qualitativ an einem stark schematisierten Feldverlauf gezeigt (konstantes Feld im Fallgebiet). Danach muß diese Feldstärke identisch sein mit der sogenannten Stoletowkonstanten, das ist diejenige (auf den Gasdruck $p = 1$ mm Hg bezogene) Feldstärke, bei der der Quotient ε aus der treibenden Feldstärke E und der Townsendschen Ionisierungszahl α der Elektronen $\varepsilon = E/\alpha$ ein Minimum durchläuft. Diese Feldstärke ist am einfachsten dadurch zu ermitteln, daß man an die bekannten Townsendschen Kurven $\alpha/p = f(E/p)$ vom Nullpunkt aus

[1]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 153, 1929.
[2]) K. T. Compton u. C. M. Morse, Phys. Rev. **30**, 305, 1927.
[3]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **24**, 688, 1930; **25**, 551, 1931.

eine Tangente zieht; der Berührungspunkt gibt das E/p der Stoletowkonstanten.

Es folgt aus diesen Überlegungen nicht nur, daß die „mittlere" Feldstärke im Kathodenfallgebiet, d. h. in Annäherung normaler Kathodenfall : Fallraumdicke, eine reine Gaseigenschaft sein muß, also unabhängig vom Material der jeweils verwendeten Kathode, sondern es ergibt sich darüber hinaus auch für diese Feldstärke ein ganz bestimmter Wert, nämlich die Stoletowkonstante. Das Zutreffen dieser Behauptungen kann allerdings nicht mit sehr großer Genauigkeit erwartet werden, weil ja in Wirklichkeit die Feldstärke im Fallgebiet nicht konstant ist und also nicht einfach durch den Mittelwert ersetzt werden darf.

Tabelle 1 zeigt, wie gut diese mittlere Feldstärke eine reine Gaseigenschaft ist, unabhängig vom Kathodenmaterial, aber abhängig vom Füllgas[1]). Dieser Tabelle ist das zurzeit vorhandene zuverlässige Zahlenmaterial zugrunde gelegt; als Kathodenfall ist dabei der Spannungsabfall zwischen Kathode und Glimmsaum gewählt, die Fallraumdicke ist der Abstand dieser Punkte. Ausgeschlossen aus Tabelle 1 sind nur die Gase Sauerstoff und Luft, bei denen eine chemische Reaktion zwischen Kathode und Füllgas möglich erscheint, durch die die Kathodenoberfläche in nicht sicher reproduzierbarer Weise geändert wird.

Die erwartete Proportionalität zwischen Kathodenfall und Fallraumdicke ist mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 4% tatsächlich vorhanden, obwohl die Kathodenfälle bei einem Gas beinahe im Verhältnis 1 : 2 variieren[2]).

Tabelle 2 zeigt nun die Beziehung zwischen der mittleren Fallraumfeldstärke und der Stoletowkonstanten, für die wir jedenfalls in Annäherung gleiche Werte erwarten müßten. Die zahlenmäßige Übereinstimmung ist

---

[1]) Die Steigerung der Fallraumdicke mit steigendem Kathodenfall ist natürlich bereits lange bekannt. So findet z. B. W. L. Cheney, Phys. Rev. **7**, 241, 1916, eine annähernde Proportionalität zwischen Fallraumdicke und Wurzel aus Kathodenfall. Das uns heute bekannte Zahlenmaterial läßt sich aber besser durch direkte Proportionalität wiedergeben. Die früheren Messungen der Fallraumdicken sind großenteils durch Temperaturfehler gefälscht.

[2]) Rogowski gibt an, daß aus dem Postulat von Compton und Morse wie aus meiner Arbeit eine Konstanz des Kathodenfalles, unabhängig vom Material der Kathode folge, entgegen den Beobachtungen. Tatsächlich ist dieses jedoch *nicht* der Fall: es ergibt sich aus diesen Überlegungen lediglich die Konstanz der Fallraum*feldstärke*, während sich über die Höhe des Kathodenfalles — und damit gleichbedeutend über die Größe der Fallraumdicke — nur unter Hinzunahme einer Annahme über die Elektronenemission der Kathode Aussagen machen lassen. Dabei ergibt sich der Kathodenfall durchaus als abhängig vom Kathodenmaterial.

schlecht, schlechter als wir selbst bei der gemachten groben Schematisierung des Feldbildes erwarten sollten. Auffallend ist aber die Konstanz des Verhältnisses der mittleren Fallraumfeldstärke zur Stoletowkonstanten, das sich in allen drei Gasen zu etwa 2 ergibt.

Tabelle 1.
Kathodenfall, Fallraumdicke und mittlere Fallraumfeldstärke in normalen Glimmentladungen.

Gas:	Wasserstoff							Stickstoff		Argon	
Kathode:	Mg	Al	Zn	Kd	Ni	Cu	Pt	Al	Fe	Al	Fe
Kathodenfall in Volt . . .	153	171	184	200	211	214	276	179	215	100	131
Fallraumdicke in cm · mm Hg	0,61	0,72	0,81	0,87	0,89	0,89	1,03	0,31	0,42	0,29	0,36
Feldstärke in Volt/cm : mm Hg	250	240	230	230	240	240	270	570	510	350	360
Mittel	243							540		355	

Tabelle 2.
Mittlere Fallraumfeldstärke und Stoletowkonstante.

Gas:	Wasserstoff	Stickstoff	Argon
Feldstärke in Volt/cm : mm Hg	243	540	355
Stoletowkonstante in Volt/cm : mm Hg .	130	290	170
Verhältnis	1,9	1,8	2,1

Ein prinzipieller Fortschritt gegenüber der Forderung von Compton und Morse liegt nun in einer Modifikation des Extremalpostulates, die Rogowski in seiner letzten Arbeit ableitet. Danach ist nicht mehr eine optimale Ionisierung für die Wirkung der Elektronen *allein* zu fordern, es ist vielmehr dasjenige Feld zu bestimmen, bei der die *Gesamt*ionisation in ihrem Zusammenwirken von Ionisierung durch Elektronen *und positiven Ionen* ein energetisches Optimum durchläuft. In der Tat ist ja nicht nur die Ionisation durch Elektronen feldstärkenabhängig, sondern ebenfalls diejenige durch Ionen. Von dieser letzteren Abhängigkeit ist aber sowohl bei Compton und Morse wie bei mir der Einfachheit halber abgesehen worden. Wenn man meine Überlegungen nunmehr mit Beachtung dieser Feldstärkenabhängigkeit der von den Ionen im Mittel gebildeten Anzahl γ von Elektronen sinngemäß wiederholt, so erhält man tatsächlich als stationäre Feldstärke diejenige, bei der Elektronen und Ionen zusammenwirkend die maximale Ionisation ergeben. Der Mechanismus, der zur unvollständigen, aber stromproportionalen Bedeckung der Kathode und zu

einem stromunabhängigen Kathodenfall führt, bleibt also völlig der von mir seinerzeit eingehend beschriebene: Gegenseitige Aufschaukelung von Feldaufsteilung im Fallgebiet durch Aufhäufung positiver Ionen einerseits, und Neuerzeugung dieser Ionen andererseits so lange, als durch die Feldaufsteilung die Ionisation energisch noch günstiger wird, dagegen Schwächung von Ursache und Wirkung beim Überschreiten dieser optimalen Feldstärke; seitliche Ausbreitung oder Zusammenziehung der kathodischen Ansatzteile, bis der gegebene Strom vor diese Ansatzfläche gerade die optimale Raumladungsdichte liefert. Wegen der Einzelheiten muß ich auf die damalige Arbeit verweisen[1]).

Allerdings ist die mathematische Formulierung der von Rogowski erweiterten Extrembedingung wesentlich komplizierter und überdies ergibt sich nicht mehr *eine* optimale Feldstärke, sondern diese Feldstärke ist (wenn auch schwach) abhängig von der gesamten zur Verfügung stehenden Spannung, in unserem Fall also vom Kathodenfall. Wie Rogowski bereits angibt, ist die Bedingung für die optimale Feldstärke identisch mit derjenigen, die man für die Zündung beim Minimumpotential aufstellen kann. Wenn man also die Bedingungen (Gasdruck, Feldstärke) aufsucht, bei denen zwischen ebenen, unverändert gelassenen Elektroden eine Entladung mit möglichst niedriger Spannung zündet, so muß die dabei auftretende Feldstärke identisch sein mit der mittleren Feldstärke im Kathodenfallraum bei normaler Entladung. Sieht man hier von der Feldstärkenabhängigkeit der Ionisierung durch positive Ionen ab, so erhält man, genau wie bei der analogen Vereinfachung für den normalen Kathodenfall, als Lösung die Stoletowkonstante. Berücksichtigt man aber, daß — jedenfalls in diesem Feldstärkengebiet — die Ionisation durch Ionen im Mittel um so weniger Energie erfordert, je höher die Feldstärke wird, so muß man als *insgesamt* günstigste Feldstärke einen Wert erwarten, der größer ist als die Stoletowkonstante. Durch die Neuformulierung der Extrembedingung von Rogowski wird also die Abweichung der mittleren Fallraumfeldstärke von der Stoletowkonstanten wenigstens ihrer Richtung nach verständlich. Wieviel die optimale Feldstärke über der Stoletowkonstanten liegt, läßt

---

[1]) ZS. f. Phys. **53**, 153, 1929. In Ergänzung zu meinen damaligen Überlegungen: Ist bei relativ kleinem Elektrodenabstand schon die anfängliche Feldstärke größer als die optimale, so wird durch die Feldaufsteilung vor der Kathode infolge der Anwesenheit positiver Ionen die Ionisation noch ungünstiger. Aus diesem Grunde gibt es bei behinderten Entladungen keine „normalen" Entladungen mit teilweiser Kathodenbedeckung. Auch bei den schwächsten Strömen wird stets die ganze Kathode von der Entladung bedeckt, wenn man Randeffekte ausschließt.

sich zurzeit kaum abschätzen, weil zuverlässige Unterlagen für die positive Ionisierung fehlen. Der gefundene Faktor 2 (s. Tabelle 2) ist aber durchaus plausibel.

Wenn sich also vorläufig diese Anschauungen über den normalen Kathodenfall quantitativ nicht an den Werten der Ionisierungszahlen prüfen lassen, so ist es jedenfalls möglich, die optimale Feldstärke durch Bestimmung der Zustände beim Minimumpotential zu messen und mit dem Quotienten Kathodenfall : Fallraumdicke zu vergleichen. Wegen der Abhängigkeit der optimalen Feldstärke von der Elektrodenspannung und wegen der Abweichung des tatsächlichen Feldbildes im Fallgebiet von unserer Schematisierung kann man allerdings auch hier keine sehr genaue Übereinstimmung erwarten; aber die Abweichung muß doch kleiner sein als beim Vergleich mit der Stoletowkonstanten. Tabelle 3 zeigt, daß tatsächlich die Übereinstimmung der beiden Feldstärken so gut ist, wie wir sie nur erwarten können. Damit ist bewiesen, daß tatsächlich die Extremalforderung für das Feld im Fallgebiet normaler Entladungen erfüllt ist, und daß unsere Vorstellungen über den zu dieser Einstellung führenden Mechanismus zutreffen.

Tabelle 3.

Mittlere Fallraumfeldstärke und Feldstärke beim Minimumpotential.

Gas:	Wasserstoff	Stickstoff	Argon
Fallraumfeldstärke in Volt/cm : mm Hg	243	540	355
Feldstärke beim Minimumpotential in Volt/cm : mm Hg	230	430	308
Verhältnis	1,05	1,25	1,15

Es wäre zu wünschen, daß weitere heute relativ leicht ausführbare Messungen von normalen Kathodenfällen, Fallraumdicken und Feldstärken beim Minimumpotential bald weiteres Zahlenmaterial zur Prüfung dieser Zusammenhänge liefern. Es scheint auf diesem Wege die Erklärung einer der markantesten Erscheinungen an Glimmentladungen recht weitgehend möglich zu sein.

Zusammenfassend läßt sich also heute sagen:

1. Der Gedanke von Compton und Morse, die Bedingungen für den normalen Kathodenfall durch die Forderung nach einem für die Ionisation in energetischem Sinne optimalen Feldverlauf im Fallraum festzulegen, hat sich vollkommen bewährt.

2. Der Mechanismus, nach welchem sich ein solches optimales Feld aufbaut, ist die von Steenbeck beschriebene gegenseitige Steigerung von Ursache und Wirkung beim Aufbau der positiven Raumladung vor der Kathode und der dadurch bewirkten Feldaufsteilung, solange das Feld schwächer ist als das optimale, und die entsprechende Schwächung von Ursache und Wirkung nach Überschreiten des optimalen Feldes.

3. Für die quantitative Auswertung des Extremalpostulates ist nicht dessen ursprüngliche Form nach maximaler Elektronenionisierung anzuwenden, sondern die Rogowskische Erweiterung auf das gesamte Ionisationsspiel mit Berücksichtigung der Ionisation durch positive Ionen.

Zur Struktur der Ultrastrahlung. II.

(Vergleichende Messungen an zwei Hochdruckionisationskammern.)

Von **W. S. Pforte** in Halle a. d. S.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1931.)

Mit einer schon beschriebenen Anordnung[1]) zur Messung der harten Ultrastrahlung wurden Versuche angestellt über die Gleichartigkeit der Schwankungen in zwei verschiedenen Meßkammern an gemeinsamer Kompensation. Sind die Meßgefäße nebeneinander aufgestellt (in etwa 1,5 m Entfernung), so ergibt sich keine oder nur eine geringe Übereinstimmung in den Schwankungen; liegen die Gefäße dagegen dicht übereinander, so tritt eine starke zeitliche Gleichartigkeit der Schwankungen auf (Korrelation etwa 0,5). Der Einfluß der Luftdruckänderungen ist hierbei korrigiert. Der Barometerkoeffizient beträgt (in Übereinstimmung mit früheren Messungen) — 1,25 %/cm Hg. Die Schwankungen folgen im wesentlichen statistischen Gesetzen. Ihre Größe ist im Mittel in beiden Fällen etwa ± 0,55%. Ein geringer sonnenzeitlicher Einfluß wird gefunden. Eine sternzeitliche Abhängigkeit der Strahlung läßt sich bisher nicht feststellen.

Einleitung. In einer großen Reihe von Arbeiten[2]) ist versucht worden, die Größe und zeitliche Abhängigkeit der Schwankungen der Ultrastrahlung zu bestimmen. Die Resultate sind sehr verschiedenartig. Die Messungen mit Hochdruckionisationskammern und Kompensationseinrichtung, die Hoffmann und Lindholm[3]) ausführten, ergaben im Gegensatz zu anderen eine sehr kleine Schwankungsgröße und keine sternzeitliche Abhängigkeit, wie sie nach einer Theorie von Nernst[4]) erwartet werden könnte; die maximale Amplitude der Schwankung betrug etwa ± 1% bei Messungen im Meeresniveau, die Meßgenauigkeit 0,1%. Durch Kompensation der Ladungen, die auf das Elektrometer gelangen, werden Störungen, die durch Elektrizitätsabgabe der Hauptisolatoren verursacht werden, in hohem Maße vermieden; außerdem läßt sich eine höhere Empfindlichkeit des Elektrometers anwenden. Die in Halle neu gebaute Apparatur, die bereits be-

[1]) W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930.

[2]) Zusammenstellungen der neueren Arbeiten geben: V. F. Hess u. O. Matthias, Untersuchungen der Schwankungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Sonnblick und in Tirol (Wien. Ber. **137** [2a], 327, 1928), sowie eine ebenda **139** [2a], 281, 1930 erschienene Arbeit von Steinmaurer-Graz; ferner K. Wölcken, Bericht über den jetzigen Stand der Untersuchungen über die durchdringende Höhenstrahlung, ZS. f. Geophys. **5**, 151, 1929.

[3]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beitr. z. Geophys. **20**, 12, 1928; F. Lindholm, ebenda **22**, 141, 1929; **26**, 416, 1930.

[4]) W. Nernst, Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung. Berlin 1921.

schrieben ist[1]), enthält zwei Ionisationskammern an gemeinsamer Kompensation; die Größe der Schwankungen bei beiden Meßkammern sowie ihre Gleichzeitigkeit sollte bestimmt werden. Es ist früher gezeigt worden, daß nicht die Reststrahlung der Kammern die Schwankungen hervorruft und daß auch nicht der Ionisationsvorgang als solcher der Grund dazu ist, die Schwankungen sind vielmehr eine charakteristische Eigenschaft der Ultrastrahlung.

Aufstellung der Apparate.

1. Bomben vertikal nebeneinander aufgestellt[2]). Die beiden Ionisationsgefäße A und B wurden aufrecht nebeneinander in einem trockenen Kellerraum des Physikalischen Instituts Halle aufgebaut; etwa 2 m unter der Erde, in 2 m Abstand von der Wand. Die Schwankungen der Temperatur wurden registriert, sie betrugen im Maximum 1° C während mehrerer Stunden. Die Kammern waren von einem Bleipanzer von 10 cm Stärke umgeben, um jeden Einfluß der Aktivität der umgebenden Luft oder anderer Strahler möglichst auszuschließen; radioaktive Substanzen befanden sich nicht in der Nähe. Auf gute Konstanz der Spannungsquellen wurde großer Wert gelegt. Die Elektrometer werden stündlich automatisch geerdet und wieder frei gemacht. An 21 Tagen im April und Mai 1930 wurden Registrierungen vorgenommen während je 327 Stunden. Über ihre Auswertung wird im nächsten Abschnitt berichtet.

2. Bomben horizontal übereinandergelegt[2]). In demselben Kellerraum des Instituts wurden die Gefäße dicht übereinanderliegend in einem gemeinsamen Bleipanzer an gemeinsamer Kompensation aufgebaut, vgl. Fig. 1[3]). Eine im wesentlichen von oben kommende Strahlung würde die obere Panzerdecke und dann hintereinander beide Gefäße durchdringen. Man konnte erwarten, daß dann im Gegensatz zu den vorigen Messungen die Schwankungen in beiden Gefäßen gleichzeitig auftreten würden. Schon die ersten Aufnahmen zeigten qualitativ diesen Effekt. Die Messungen wurden an 16 Tagen im März 1930 durchgeführt (je 268 Std.). Die Variation des Luftdruckes war bei dieser Meßreihe größer als bei der vorigen.

---

[1]) W. S. Pforte, l. c.

[2]) Für diese beiden Aufstellungen werden später die Abkürzungen $A \parallel$ und $B \parallel$ bzw. $A =$ und $B =$ gebraucht.

[3]) Die bekannten Versuche von W. Bothe und W. Kolhörster (ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929) wurden angestellt mit Anordnungen, die den hier untersuchten formal ähnlich sind.

Auswertung der Registrierungen. Als primäre Meßgröße dient der bei konstanter Ladungskompensation übrigbleibende geringe Ausschlag des Elektrometers, der photographisch registriert wurde. Größere Stöße, die einige Male am Tage auftreten, aber unabhängig voneinander in beiden Kammern, werden als Ausschlag nicht mitgerechnet. Zu diesen Meßwerten wird der Kompensationsnullwert addiert, der aus Influenzstößen bei zusätzlichen diskreten Walzendrehungen ermittelt wird. Die Influenzierungskoeffizienten der stehenden Kammern sind 21,8 cm bei Bombe *A* bzw. 23,2 cm bei Bombe *B* (Mittelwerte aus zwei zeitlich ganz auseinanderliegenden Beobachtungen). Der Kompensationsstrom betrug bei der ||-Aufstellung

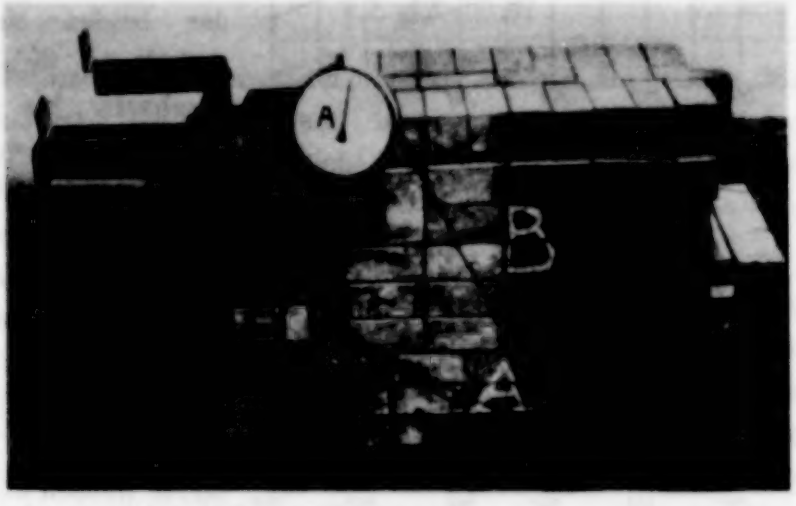


Fig. 1. Ansicht der Apparatur.
(Die beiden Ionisationskammern übereinander im Bleipanzer.)

59,0 mA, bei der =-Aufstellung 56,5 mA; der Unterschied kann durch Kapazitätsänderung bedingt sein. Da die Strahlungswerte vom Luftdruck abhängig sind, wie zuerst Myssowski und Tuwim[1]) feststellten, muß an den Messungen eine Barometerkorrektion angebracht werden. An Tagen mit großen Luftdruckänderungen läßt sich der Einfluß des Luftdruckes schon an den Einzelwerten auf den Registrierstreifen erkennen. Die Meßwerte werden in eine Tabelle eingetragen, nach Barometerstand geordnet. [Die Ablesungen werden auf $^1/_2$ mm abgerundet[2]).] Die zu gleichem Barometerstand gehörigen Meßwerte werden gemittelt und in ein Strahlungs-Luftdruckdiagramm eingetragen, als Beispiel Fig. 2 und 3. Aus den Darstellungen kann man auf einen mittleren Luftdruckkoeffizienten der harten Ultra-

[1]) L. Myssowski u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **39**, 146, 1926.

[2]) Für die Überlassung der Barometerregistrierstreifen des Landwirtschaftlichen Instituts Halle danke ich Herrn Prof. Dr. Holdefleiss.

strahlung im Meeresniveau von — 1,25%/cm Hg schließen. In den Kurven Fig. 2 und 3 gibt die Ziffer neben den Punkten die Zahl der Einzelwerte an, die zu einem Mittel zusammengefaßt wurden (als Minimum 3). Sämtliche Einzelmeßwerte fallen in einen Streifen von ± 1,1% Breite zu beiden Seiten der Barometerkurven. Die Größe des Koeffizienten ist in guter Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen von Hoffmann und Lindholm[1]). Die Werte der beiden Meßgefäße verhalten sich völlig gleichartig bis auf die Strahlungsschwankung von ± 1%. Alle Meßwerte einer Reihe werden nun unter Benutzung des angegebenen Luftdruckkoeffizienten auf einen Normaldruck von 745 mm Hg korrigiert. Diese Werte werden als eigentliche Meßwerte benutzt. Der korrigierte Stundenwert der Meßkammer A bzw. B heiße a_i bzw. b_i. Hierauf wird der Mittelwert eines Beobachtungstages berechnet (n ist die Zahl der Beobachtungsstunden):

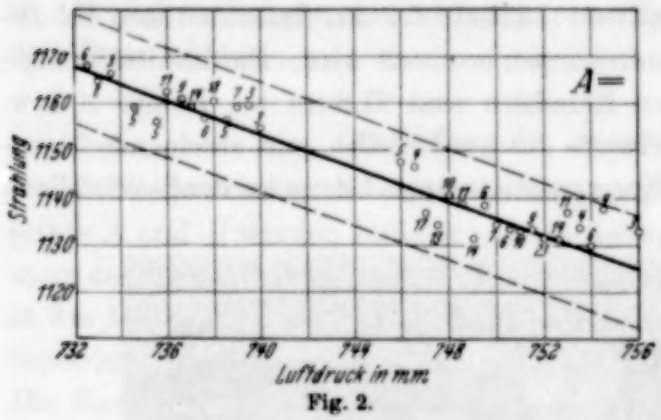


Fig. 2.

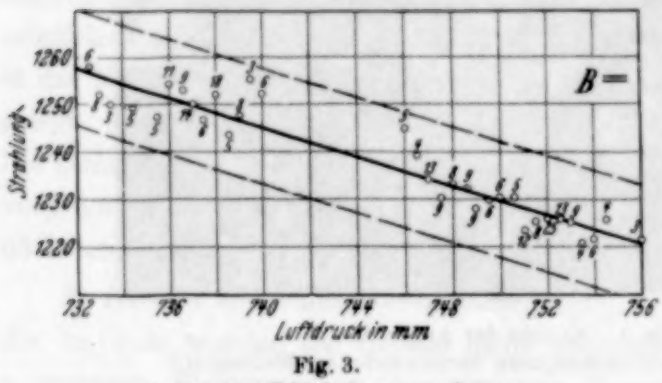


Fig. 3.
Barometereffekt bei $A =$ und $B =$.

$$M_a = \frac{\Sigma a_i}{n} \quad \text{und} \quad M_b = \frac{\Sigma b_i}{n}.$$

Die Abweichungen Δ_a und Δ_b der Meßwerte von diesen Mittelwerten werden gebildet; ihre Quadrate Δ_a^2 und Δ_b^2 sowie das Produkt $\Delta_a \cdot \Delta_b$ werden für weitere Rechnungen benötigt. Die Summe der Quadrate erlaubt die absolute und daraus die relative Schwankungsgröße zu berechnen. Für die Auswertung der Messungen der einzelnen Tage wurden also Tafeln mit folgendem Kopf benutzt:

Stunde	a_i	b_i	Δ_a	Δ_b	Δ_a^2	Δ_b^2	$\Delta_a \cdot \Delta_b$

[1]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, l. c.

Die Größe der mittleren Schwankung pro Tag ergibt sich zu

$$\mathfrak{S}_a = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta_a^2}{n}} \quad \text{und} \quad \mathfrak{S}_b = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta_b^2}{n}}.$$

Wichtig für die Beobachtung der Gleichzeitigkeit der Schwankungen in den beiden Gefäßen ist der Korrelationskoeffizient, der die Abhängigkeit zweier an sich scheinbar unabhängiger veränderlicher Größen angibt. Der Korrelationskoeffizient kann aus den oben angegebenen Daten berechnet werden, er ist:

$$r = \frac{\Sigma \overline{\Delta_a \cdot \Delta_b}}{\sqrt{\Sigma \Delta_a^2 \cdot \Sigma \Delta_b^2}}.$$

Bei vollkommener Übereinstimmung des Ganges der beiden Meßgrößen hat r den Wert 1, bei Fehlen einer Übereinstimmung den Wert 0, bei Gegenläufigkeit — 1. Der wahrscheinliche Fehler des Korrelationskoeffizienten ist:

$$f = \frac{0{,}6745\,(1 - r^2)}{\sqrt{n}},$$

hierbei ist n die Zahl der verglichenen Größenpaare. Für die angegebenen Registrierungen wurden nun die Korrelationskoeffizienten für je einen Tag bestimmt. Die Strahlungswerte sind in einem willkürlichen Maße angegeben (Ausschlag auf den Registrierstreifen in mm × 2). Auf den Registrierungen beobachtet man einige Male am Tage größere Stöße. Diese treten in beiden Gefäßen unabhängig auf; wie früher festgestellt wurde, sind sie nicht durch Fehler der Apparatur bedingt. Es könnte sich bei dieser Erscheinung wegen der hohen auftretenden Ionenmengen um Atomzertrümmerungsprozesse handeln, doch kann hierüber vorläufig Näheres noch nicht gesagt werden.

Ergebnisse

1. Korrelation der Schwankungen bei nebeneinander stehenden Bomben. In Tabelle 1 sind die wesentlichen Werte dieser Meßreihe angegeben. Man sieht aus Spalte 9, daß die Korrelationsgrößen stark schwanken, da nur etwa 20 Meßwerte an einem Tage zur Verfügung stehen, daß sie zum Teil positiv, zum Teil negativ sind. Im Mittel ergibt sich ein Wert von + 0,12; dieses Resultat besagt, daß bei (vertikal) nebeneinander stehenden Meßgefäßen nur eine kleine oder keine Korrelation der Schwankungen besteht, d. h. die Schwankungen treten an benachbarten Orten nicht gleichzeitig auf; die Ultrastrahlung hat einen korpuskularen Charakter, wobei über

Tabelle 1. Bomben vertikal nebeneinander.

Nr. der Registrierung	Datum 1930	Mittelwert *A* mm Ausschlag Strahlung	Mittelwert *B* mm Ausschlag Strahlung	Mittlere Schwankung *A*	Mittlere Schwankung *B*	% Schwankung *A*	% Schwankung *B*	Korrelation	Stundenzahl *n*	Wahrscheinlicher Fehler des Korrelationskoeffizienten	Korrelation : Wahrscheinlicher Fehler *V*
	April										
405	6.	1140,0	1005,3	± 4,37	± 4,05	± 0,38	± 0,40	+ $0{,}39_5$	9	$0{,}19_0$	+ 2,1
405/6	7.	37,3	998,3	6,40	7,08	0,56	0,71	+ $0{,}46_5$	21	$0{,}11_5$	+ 4,0
406/7	8.	40,2	99,8	4,57	6,27	0,40	0,63	− $0{,}13_8$	18	$0{,}15_6$	− 0,9
407/8	9.	40,4	97,7	7,11	4,95	0,62	0,50	− $0{,}02_5$	23	$0{,}14_0$	− 0,2
408/9	10.	44,3	98,9	5,77	4,27	0,50	0,43	− $0{,}06_1$	22	$0{,}14_3$	− 0,4
409/10	11.	40,4	95,5	9,00	5,53	0,79	0,56	+ $0{,}15_2$	17	$0{,}16_0$	+ $0{,}9_5$
410/11	12.	40,8	95,3	7,11	5,36	0,62	0,54	+ $0{,}02_4$	18	$0{,}15_9$	+ $0{,}1_5$
411/16	13.—25.	39,2	94,5	7,52	6,81	0,66	0,68	+ $0{,}35_2$	14	$0{,}15_8$	+ 2,2
416	26.	33,5	94,9	7,10	5,44	0,63	0,55	− $0{,}40_7$	8	$0{,}19_9$	− 2,0
					Mittel:	0,57	0,56	0.084	Summe: 150		
	Mai										
421	6.	1657,5	1207,8	± 10,05	± 6,16	± 0,61	± 0,51	− $0{,}79_2$	6	$0{,}10_3$	− 7,5
421/22	7.	53,2	07,9	8,74	7,67	0,53	0,63	+ $0{,}43_1$	22	$0{,}11_7$	+ 3,5
422/24	8. 9.	53,7	06,0	7,74	8,12	0,47	0,67	+ $0{,}57_8$	18	$0{,}10_6$	+ 5,5
424/25	10.	46,6	02,5	5,13	6,13	0,31	0,51	+ $0{,}31_4$	20	$0{,}13_6$	+ 2,5
425/26	11.	41,6	1195,1	7,32	7,39	0,45	0,62	+ $0{,}05_4$	20	$0{,}15_0$	+ $0{,}3_6$
426/27	12.	41,8	97,7	5,30	6,85	0,32	0,57	+ $0{,}13_8$	21	$0{,}14_5$	+ $0{,}9_5$
427/28	13.	41,8	93,3	9,14	6,37	0,56	0,53	+ $0{,}27_4$	21	$0{,}13_7$	+ 2,0
428/29	14.	35,5	95,2	8,73	7,63	0,53	0,63	+ $0{,}09_8$	22	$0{,}14_4$	+ 0,7
429/30	15.	52,1	1206,3	9,48	7,44	0,57	0,62	+ $0{,}09_1$	17	$0{,}16_4$	+ $0{,}5_5$
430	16.	55,3	1205,5	6,25	7,14	0,38	0,59	+ $0{,}42_0$	10	$0{,}17_6$	+ 2,5
					Mittel:	0,47	0,59	+ 0,160	Summe: 177		
					Gemeinsames Mittel:	0,52	$0{,}57_5$	+ $0{,}12_2$	Summe: 327		$0{,}89_2$

die Natur der Strahlung hier nichts weiter ausgesagt werden kann. Man hat es also nicht mit einer Art Störungsfront zu tun.

Eine andere Methode, Übereinstimmungen im Gang der Schwankungen aufzufinden, ergibt sich aus folgendem: In den Fig. 4 und 5 sind die Meß-

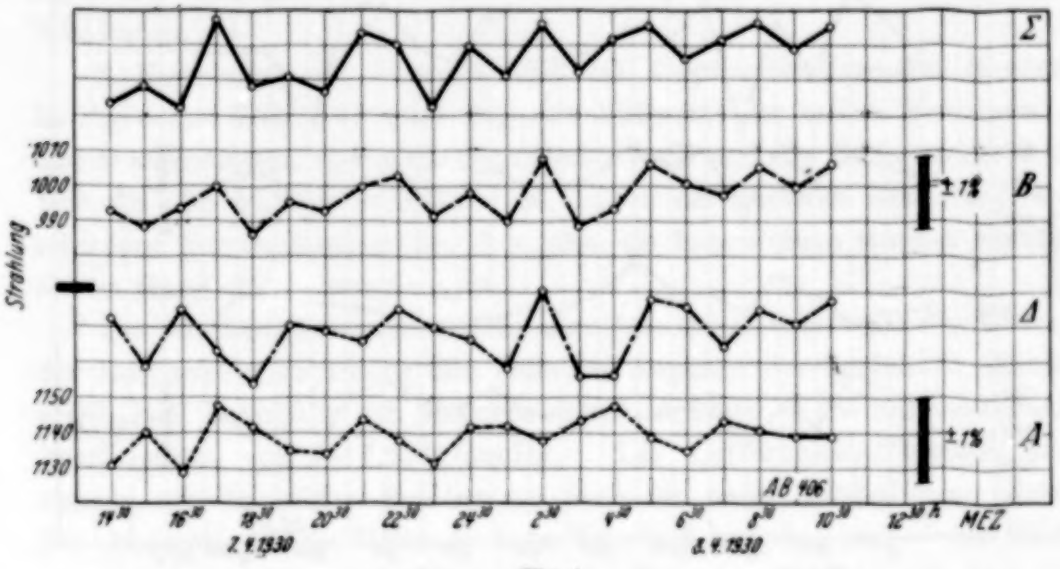


Fig. 4.

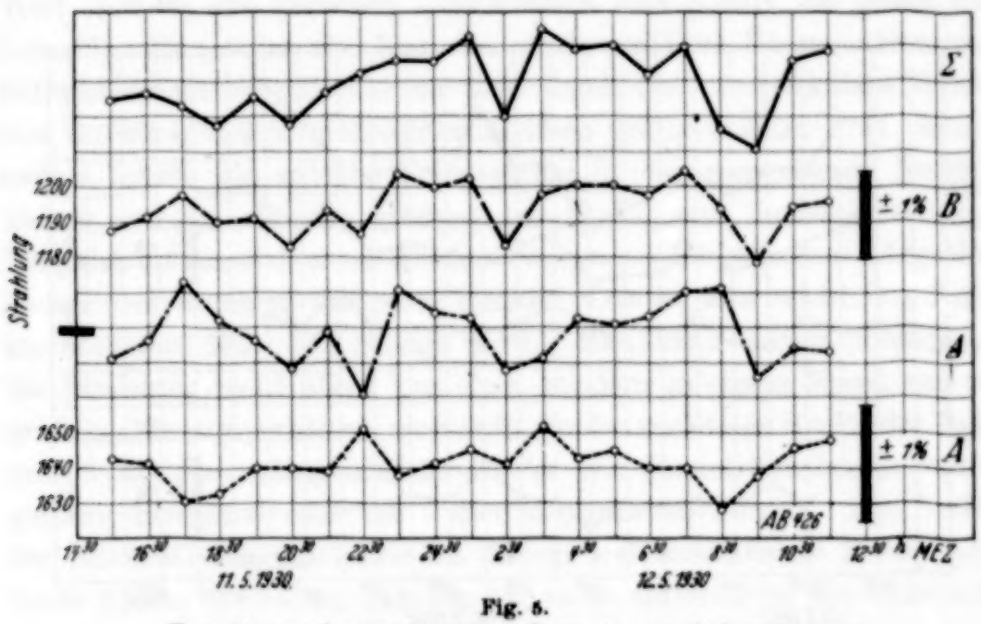


Fig. 5.
Tageskurven der Strahlung mit Summen- und Differenzkurven.
(Nebeneinanderstehende Bomben.)

ergebnisse je eines Tages für die Bomben A und B dargestellt, weiterhin sind aufgetragen die Kurven Σ und Δ der Werte $(a_i + b_i)$ und $(a_i - b_i)$. Bestehen Übereinstimmungen im Gang der beiden Originalkurven, so wird

bei etwa gleich großen Schwankungen und Absolutwerten die Differenzkurve ein anderes Verhalten zeigen als die Summenkurve. Sind keine oder nur geringe Beziehungen vorhanden, so ist sowohl die Summenkurve als auch

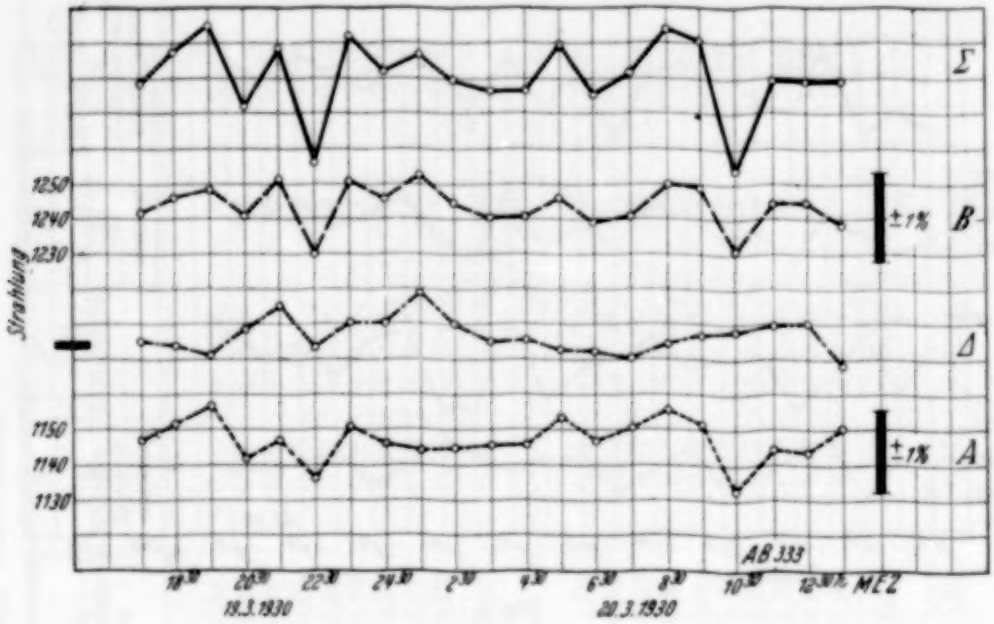


Fig. 6.

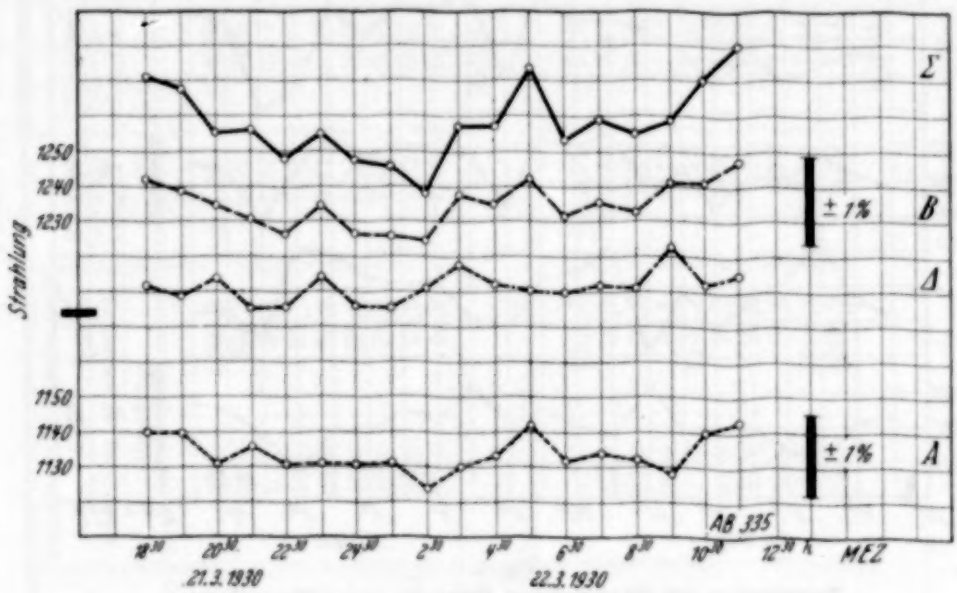


Fig. 7.
Tageskurven der Strahlung mit Summen- und Diffrenzkurven.
(Übereinanderliegende Bomben.)

die Differenzkurve etwa gleich unruhig. Die gezeigten Kurven ergeben den letzteren Fall und bestätigen damit das Resultat, das aus der Beob-

achtung des Korrelationskoeffizienten gewonnen wurde. Bei genügender Häufung des Materials kann auch diese Methodik zum Auffinden von Beziehungen zweier Kurven gebraucht werden.

Eine Kontrolle der Ergebnisse hinsichtlich des Korrelationskoeffizienten ergab bei anderen Meßreihen Übereinstimmung mit den angegebenen Resultaten.

2. Korrelation der Schwankungen bei übereinanderliegenden Bomben. In Fig. 6 und 7 sind für zwei Tage die Meßwerte der beiden Kammern A und B aufgetragen, sowie die Summenkurve Σ und die Differenzkurve Δ. Wie aus den Figuren ersichtlich ist, haben die letzteren eine stark verschiedene Schwankungsgröße; d. h. also, sie haben einen starken gemeinsamen Gang der Schwankungen.

Um die Korrelationskoeffizienten zu berechnen, wurde die Auswertung der Beobachtungen analog den früheren Angaben durchgeführt. Hierbei ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit derselbe Wert des Luftdruckkoeffizienten von $-1{,}25\,\%/\mathrm{cm\,Hg}$. Die Luftdruckkoeffizienten sind sowohl für die beiden Bomben als auch für beide Aufstellungen gleich. Die Meßwerte dieser Reihe sind in Tabelle 2 aufgezeichnet. Als Mittel aus 14 Tageswerten des Korrelationskoeffizienten ergibt sich hier der Wert $+0{,}46$; alle täglichen Koeffizienten sind positiv, sie gehen bis 0,9 herauf[1]). Es scheint also hier eine starke zeitliche Übereinstimmung der Schwankungen vorzuliegen, die sich durch eine korpuskulare Strahlung von im wesentlichen senkrechter Inzidenz erklären ließe. Bei dieser Annahme müßte die mittlere Schwankung in der angegebenen Aufstellung kleiner werden, da eine größere Anzahl kleinerer Ionisationseffekte im Vergleich zu den stehenden Bomben (wegen des Verhältnisses Länge/Durchmesser der Bomben) auftreten müßte. Das ist aber nicht der Fall, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Man kann daraus schließen, daß die Strahlung nicht allein von oben, sondern in einem Kegel von relativ großem Öffnungsverhältnis einfällt[2]). In der vorletzten Spalte der Tabelle 1 und 2 ist der wahrscheinliche Fehler des Korrelationskoeffizienten angeführt, berechnet nach der früher angegebenen Formel. Das Verhältnis der Korrelationskoeffizienten zu diesem wahrscheinlichen Fehler gibt die letzte Spalte der beiden Tabellen an, es ist ein Maß für die Sicherheit des

---

[1]) Rechnet man die Korrelationskoeffizienten aus, ohne die Meßwerte auf konstanten Luftdruck korrigiert zu haben, so ergeben sich sinngemäß größere Werte.

[2]) Vgl. hierzu auch L. Tuwim, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1931, S. 91, Nr. 5.

Tabelle 2.

Bomben horizontal übereinander.

Nr. der Registrierung	Datum März 1930	Mittelwert *A* mm Ausschlag	Mittelwert *B* mm Ausschlag	Mittlere Schwankung *A*	Mittlere Schwankung *B*	% Schwankung *A*	% Schwankung *B*	Korrelation	Stundenzahl *n*	Wahrscheinlicher Fehler des Korrelationskoeffizienten	Korrelationskoeffizient : Wahrscheinlicher Fehler *r*
328	14.	1142,5	1232,3	± 5,61	± 5,18	± 0,49	± 0,42	$+ 0{,}47_2$	13	$0{,}14_5$	3,5
328/30	15. 16.	46,8	40,2	6,80	12,13	0,59	0,98	$+ 0{,}93_5$	20	$0{,}01_9$	49,2
330/31	17.	47,5	38,5	6,16	9,90	0,54	0,80	$+ 0{,}60_0$	20	$0{,}09_7$	6,2
331/32	18.	43,0	34,3	6,30	8,02	0,55	0,65	$+ 0{,}12_3$	22	$0{,}14_2$	$0{,}8_5$
332/33	19.	47,4	42,6	5,58	7,31	0,49	0,59	$+ 0{,}55_7$	17	$0{,}11_3$	4,9
333/34	20.	45,7	41,3	5,49	6,17	0,48	0,50	$+ 0{,}59_9$	19	$0{,}09_9$	6,0
334/35	21.	42,6	39,1	7,15	7,09	0,63	0,57	$+ 0{,}63_4$	23	$0{,}08_4$	7,5
335/36	22.	34,7	33,3	4,65	6,06	0,41	0,49	$+ 0{,}26_2$	22	$0{,}13_4$	2,0
336/38	23. 24.	44,1	37,9	6,35	6,07	0,56	0,49	$+ 0{,}31_9$	21	$0{,}13_2$	2,4
338/39	25.	48,5	37,1	5,18	7,26	0,45	0,59	$+ 0{,}64_6$	22	$0{,}08_4$	7,7
339/40	26.	43,7	33,9	6,49	5,76	0,57	0,47	$+ 0{,}25_7$	18	$0{,}14_8$	1,7
340/41	27.	45,4	37,6	6,32	7,97	0,55	0,64	$+ 0{,}52_2$	19	$0{,}11_2$	$4{,}6_5$
341/42	28.	45,9	36,7	6,18	6,60	0,54	0,53	$+ 0{,}37_7$	21	$0{,}12_6$	3,0
342	29.	48,9	42,3	5,33	5,79	0,46	0,47	$+ 0{,}16_5$	11	$0{,}19_8$	$0{,}8_3$
					Mittel:	0,52	0,59	$+ 0{,}46_2$	Summe: 268		7,18

Korrelationskoeffizienten. Im Mittel liegt der Wert bei Tabelle 1 (nebeneinander stehende Gefäße) bei 0,89, d. h. der Korrelationskoeffizient hat nur die Größe des Fehlers. Es bedeutet, daß keine wesentliche Korrelation vorliegt, da ja auch der Absolutwert schon sehr klein ist. Ein ganz anderes Verhalten zeigen die Werte der Tabelle 2 (übereinanderliegende Gefäße). Hier sind ebenfalls wieder wahrscheinlicher Fehler und Verhältniszahl nebeneinander gestellt. Der letztere Wert hat im Mittel die Größe 7,2. d. h. die Korrelation ist damit als sicher nachgewiesen bei übereinanderliegenden Bomben, während sie bei der anderen Anordnung sehr klein ist.

Die Berechnung der Korrelation für sämtliche Werte einer Meßreihe mit Hilfe der Korrelationstafeln[1]) wurde ebenfalls durchgeführt, und zwar für die Meßreihen $A=$, $B=$, $A_1||$, $B_1||$. Diese Werte können sich von den aus den Tageswerten berechneten unterscheiden. Es ist zu bedenken, daß ein langsamer systematischer Gang in den Meßreihen eine Korrelation vortäuschen wird. Es ergaben sich nach längeren Rechnungen folgende Werte:

Bomben nebeneinander: $r = +0{,}25 \pm 0{,}08$, $V \sim 3$.

(V gibt den Faktor an, um den der Korrelationskoeffizient größer ist als der mittlere Fehler.)

Bomben übereinander: $r = +0{,}5 \pm 0{,}046$, $V \sim 11$.

Also auch hier ergibt sich wieder dasselbe Resultat, wie es aus den Korrelationskoeffizienten der einzelnen Tage berechnet wurde.

3. Schwankungsgröße der Strahlung. Die Schwankungen wurden in der oben angegebenen Weise zuerst für die einzelnen Tage berechnet. Im Mittel ergibt sich ein prozentischer Wert von 0,52 bei Kammer A und von 0,57 bei Bombe B. Die maximale Streuung der Tageswerte ist etwa 0,2. Die beiden Systeme haben also ziemlich die gleiche Schwankungsgröße (vgl. Tabelle 1, Spalte 7 und 8). Diese Größen galten für die Anordnung mit stehenden Bomben. Wie aus Tabelle 2, Spalte 7 und 8 hervorgeht, hat die mittlere Schwankungsgröße bei übereinanderliegenden Bomben im Mittel bei Kammer A den Wert 0,52, bei Kammer B 0,59; d. h. sie sind untereinander fast gleich groß und haben denselben Wert wie bei stehenden Bomben. Die Werte selbst sind sehr klein; zu ihrer Beobachtung müssen ladungsempfindliche Elektrometer mit Kompensation angewendet werden, da anderenfalls die Beobachtungsfehler leicht größer werden können. Die Genauigkeitsgrenze der Apparatur liegt bei

[1]) C. V. L. Charlier, Vorlesungen über die Grundzüge der mathematischen Statistik, Lund 1920.

etwa 0,2%; das präzise Einstellen des Kompensationsstromes, die Konstanz des Nullpunktes und der Netzspannung, sowie die Schärfe der photographischen Abbildung bieten hier eine Grenze. Die maximale Schwankung der Einzelwerte liegt bei $\pm 1\%$ (während längerer Beobachtung, bei konstantem Barometerdruck). Nimmt man als maximale Schwankung der Stundenwerte eines Tages die Größe $\pm 1{,}1\%$ an, so würde sich nach statistischen Gesetzen $\left(\sqrt{\frac{1}{z}}\text{-Gesetz}\right)$ bei Mittelung der Ergebnisse mehrerer Tage eine Schwankungsgröße ergeben, wie sie in Spalte 3 der Tabelle 3 angegeben ist. In Spalte 4 sind die wirklich gemessenen Werte eingetragen.

Tabelle 3.

Beob. Tage m	$\frac{1}{\sqrt{m}} = z$	$z \cdot 1{,}1\ \%$	Maximale Schwankung beobachtet
12	0,29	0,32 %	0,32
14	0,27	0,30	0,31
16	0,25	0,275	0,22
18	$0{,}23_5$	0,26	0,25
28	0,19	0,21	0,21
30	0,18	0,20	0,21
32	$0{,}17_6$	$0{,}19_4$	0,21
62	$0{,}12_7$	0,14	0,16

Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Schwankungsgrößen. Hieraus könnte man schließen, daß diese im wesentlichen statistischen Gesetzen folgen. Daneben könnten allerdings kleinere periodische Einflüsse noch vorhanden sein.

Ein weiterer Beweis dafür, daß die Schwankungen im wesentlichen statistisch verteilt sind, ergibt sich aus der Übereinstimmung der Häufigkeit der einzelnen Werte mit den Werten der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsfunktion:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-1/2\, x^2}.$$

Diese Funktion ist in Fig. 8 aufgetragen in fünffacher Überhöhung[1]). Als Meßpunkte sind die Häufigkeiten der vier Einzelmeßreihen $A=$, $B=$, $A_1||$, $B_1||$ in Klassen von drei Einheiten eingetragen. Die Werte sind in generalisierten Koordinaten ausgedrückt. Auffällig sind die zu großen Ordinatenwerte für kleine positive Abszissenwerte.

Ein direktes Bild der Verteilung der Einzelwerte einer Meßreihe (nicht in Klassen geordnet) gibt Fig. 9. Als Abszisse sind die Strahlungs-

[1]) C. V. L. Charlier, l. c.

werte, als Ordinate die Häufigkeit der einzelnen Werte eingetragen. Es läßt sich hier leicht eine Art Gaußsche Wahrscheinlichkeitskurve hindurchlegen. Man sieht, in diesem Falle liegt der Mittelwert bei 1145, eine Abweichung von 1,1% gibt 12,6 Skalenteile Änderung des Ausschlages; sie ist durch den Doppelpfeil angedeutet.

Die Schwankungswerte, die zuerst aus den Tageswerten berechnet wurden, lassen sich nun auch insgesamt berechnen. Aus der Kurve Fig. 8

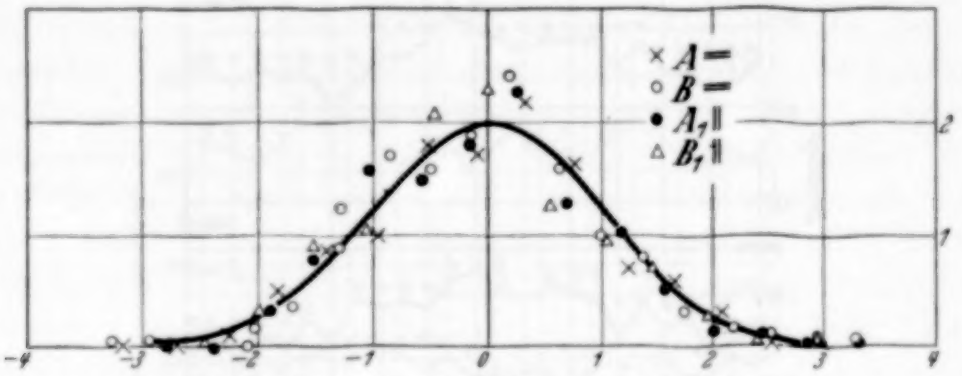


Fig. 8. Verteilung der Werte von vier Meßreihen.

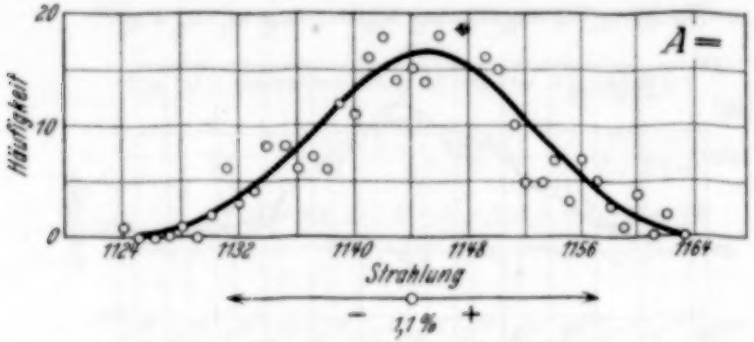


Fig. 9. Verteilung der Werte einer Meßreihe.

ergibt sich bei Einteilung in Klassen von drei Einheiten folgende Dispersion σ bei den Bomben A und B in den beiden verschiedenen Aufstellungen:

Tabelle 4.

Meßreihe	$A=$	$B=$	$A_1 \parallel$	$B_1 \parallel$
Schwankung absolut σ	$\pm 6{,}92$	$\pm 8{,}22$	$\pm 6{,}90$	$\pm 6{,}24$
„ relativ σ_0	0,6%	0,66%	0,6%	0,63%

Die Werte stimmen mit den früher angegebenen gut überein. Es scheint, daß die Schwankungen der Bombe B etwas größer als die von A sind; die Bombe B war nicht ebenso gut kompensiert wie A;

es bestätigt sich also das früher in Staßfurt[1]) gefundene Resultat, daß die Schwankungsgröße sich durch sehr gute Kompensation verkleinert. Das ist eine für die Erreichung einer großen Meßgenauigkeit wesentliche Erkenntnis.

4. Sonnenzeitliche Ordnung der Meßwerte. Den Zusammenhang zwischen Sonnenzeit (M. E. Z.) und Intensität der Strahlung gibt Fig. 10a. Die

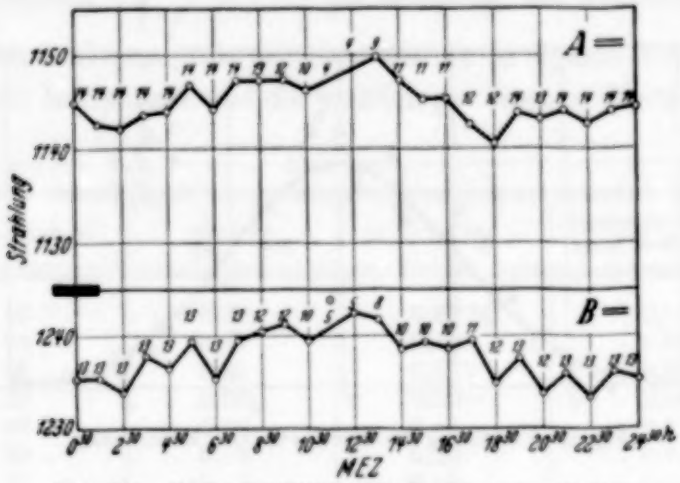


Fig. 10a. Sonnenzeitliches Mittel von $A =$ und $B =$.

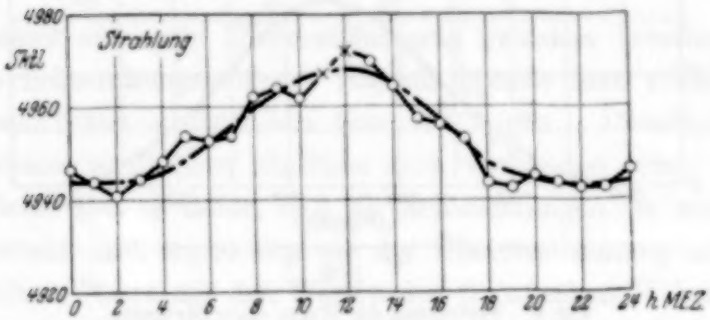


Fig. 10b. Sonnenzeitliches Mittel von $A + B =$.

Ziffern neben den Punkten geben die zu einem Mittel vereinigten Stundenwerte an. Man erkennt, daß eine kleine Intensitätsvergrößerung am Mittag stattfindet. Die Schwankungen werden gegenüber der Schwankung eines Tages bedeutend kleiner. Diese Kurve entspricht der Aufstellung mit übereinanderliegenden Bomben. Ob der Sonneneinfluß von der Lage der Gefäße (hier lagen sie in Richtung Ost-West) abhängig ist, kann noch nicht entschieden werden. Über diese Kurve ist zusammen mit V. F. Hess berichtet worden; sie kann zur Berechnung der solaren Komponente der Ultrastrahlung dienen (Abhängigkeit der Intensität der Strahlung von

[1]) W. S. Pforte, l. c.

der Stellung der Sonne über dem Horizont, hieraus kann die Härte der Komponente berechnet werden). Eine Addition der Werte (Fig. 10b) der beiden Kammern A und B zeigt sehr deutlich das ziemlich genau um Mittag liegende Maximum; hierbei ist eine Reduktion auf gleiche Ausschläge und noch eine Mittelung der Werte für die Stunden k und $k+1$ durchgeführt[1]).

Bei der stehenden Anordnung zeigt die Sonnenzeitkurve (Fig. 11) kein ausgeprägtes Maximum am Mittag. Faßt man die Werte der beiden

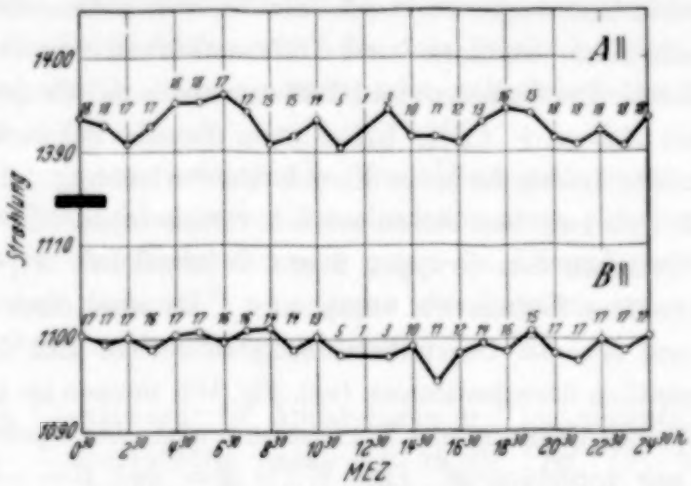


Fig. 11. Sonnenzeitliches Mittel von $A\parallel$ und $B\parallel$.

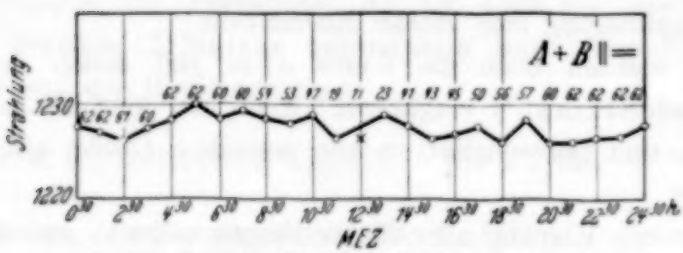


Fig. 12. Sonnenzeitliches Mittel von $A + B\parallel =$.

Bomben in beiden Aufstellungen zusammen, so erhält man Fig. 12. Die maximale Schwankung beträgt hier nur noch 0,17% vom Werte der Gesamtstrahlung.

5. Sternzeitliche Ordnung der Meßwerte. Es war nicht der Zweck dieser Untersuchungen, die Frage nach der Sternzeitperiode der Höhenstrahlung zu entscheiden. Trotzdem wurden die Werte nach Sternzeit zusammengefaßt, in Gruppen mit halbstündiger Verschiebung. Die Gruppen sind:

1. Stundenmittel aller überhaupt gemessenen Werte in beiden Aufstellungen und mit beiden Bomben, abgekürzt $A\,B||=$.

[1]) Vgl. V. F. Hess u. W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **71**, 171, 1931.

2. Stundenmittel aller Meßwerte der Bombe A, abgekürzt $A||=$.
3. Stundenmittel aller Meßwerte der Bombe B, abgekürzt $B||=$.
4. Stundenmittel aller Meßwerte bei horizontaler Anordnung, abgekürzt $A\,B=$.
5. Stundenmittel aller Meßwerte bei vertikaler Anordnung, abgekürzt $A\,B||$[1]).

Ein starker Gleichlauf der Kurven bezüglich kurzzeitiger Intensitätsschwankungen ist nicht augenfällig.

Um Übereinstimmungen im Laufe der Kurven festzustellen, wurden, wie oben beschrieben, Summen- und Differenzkurven von verschiedenen Gruppen gebildet. Die Summen- und Differenzkurve der Gruppen 4 und 5, d. h. abgekürzt $A\,B = \pm A\,B||$, haben etwa dieselbe Schwankungsgröße, d. h. zwischen den beiden ist keine Korrelation vorhanden, d. h. ein Sternzeiteffekt läßt sich zwischen diesen zeitlich verschobenen Meßreihen nicht feststellen. Zwischen den Gruppen 2 und 3 (abgekürzt $A||= \pm B||=$) scheint eine größere Korrelation vorzuliegen. Da aber diese Kurven die Werte $A=$ und $B=$ als Gegenüberstellung enthalten, und diese Kurven schon sonnenzeitlich übereinstimmen (vgl. Fig. 10), müssen sie also auch bei einer sternzeitlichen Ordnung eine Korrelation zeigen. Die Übereinstimmung ist also hier nur vorgetäuscht. (Die Werte $A=$ und $B=$ selbst wurden ebenfalls sternzeitlich geordnet und ergaben in Übereinstimmung mit obigem Gedankengang eine starke Korrelation.)

Endlich wurden noch die Werte $A||=$ mit denen der Differenzstrahlung nach Steinke[2]) verglichen. Auch hier sind die Schwankungen der Summen- und Differenzkurven von derselben Größe, also keine Übereinstimmung.

Zur weiteren Klärung aller dieser Fragen wäre es zweckmäßig, noch größere Ionisationskammern als die beschriebenen zu benutzen, die noch kleinere statistische Schwankungen zeigen würden, und die Zahl der Beobachtungspunkte noch wesentlich zu vermehren. Größere Meßreihen sind zurzeit noch im Gange.

Zum Vergleich der an verschiedenen Orten festgestellten Sternzeitkurven der Ultrastrahlung ist noch folgendes zu bemerken: Man nehme an, daß nur die zenitnahen Gebiete im wesentlichen die weiche Strahlung aussenden. Zwei Orte mit verschiedener geographischer Breite haben aber verschiedene zenitnahe Gebiete. Ihre Sternzeitkurven müßten also

[1]) Da größere Meßreihen im Gange sind, wird von einer Veröffentlichung dieser relativ kurzzeitigen Messungen Abstand genommen.
[2]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **64**, 48, 1930.

verschieden aussehen; ein Vergleich wäre nicht zulässig. Zum Beispiel ist der Unterschied Abisko (Nordschweden) bis Muottas Muraigl (Schweiz) etwa 22°.

Nimmt man dagegen an, daß die Strahlung aus einem Kegel von relativ großem Öffnungsverhältnis herkommt, so bleibt eine strahlende Stelle des Himmels lange in dem wirksamen Kegel. Es ist dann nicht verständlich, wie schnelle zeitliche Intensitätsänderungen auftreten sollen, die nach Darstellung verschiedener Forscher vorhanden sind.

Mit diesen Annahmen müßten die Sternzeitschwankungen der weichen Strahlung für Beobachtungsorte nahe dem Pole sehr klein und langsam sich ändernd werden, da ja ein strahlendes, polnahes Gebiet dauernd zenitnahe bleibt.

Wird nun, wie behauptet[1]), eine Übereinstimmung der Sternzeitkurven aus Beobachtungsorten verschiedener geographischer Breiten festgestellt, so spricht dieses entweder gegen ein Überwiegen der Strahlung aus zenitnahen Gebieten[2]) oder gegen die Existenz von scharfen kurzzeitigen Spitzen in den Sternzeitkurven.

Für die Überlassung der Apparaturen und Instrumente sowie für Anregung und Unterstützung danke ich Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft stellte erhebliche Mittel für die Apparatur zur Verfügung, ihr sei auch hier nochmals bestens gedankt. Fräulein J. Melzer unterstützte mich freundlicherweise bei der Auswertung der Registrierungen.

Halle a. d. S., Institut für experimentelle Physik.

[1]) A. Corlin, Die Naturwissensch. **19**, 37, 1931.
[2]) Vgl. hierzu auch L. Tuwim, l. c.

Anregung des Fluorkerns zur H-Strahlemission.

Von **H. Pose** in Halle.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1931.)

Im ersten Teil der Arbeit wird diskutiert, wieweit die Beobachtung scharf definierter Reichweitengruppen bei der künstlichen Anregung von Kernen zur H-Strahlemission experimentell möglich ist. Im zweiten Teil werden Versuche über die Anregung des Fluors mit Po-α-Strahlen zur H-Strahlemission beschrieben. Es konnten drei Reichweitengruppen der H-Teilchen aus Fluor gemessen werden, von denen zwei nur von α-Strahlen innerhalb eines kleinen Reichweitenintervalls erzeugt werden, während die dritte Gruppe durch α-Strahlen innerhalb eines größeren Reichweitenbereichs angeregt wird.

Frühere Versuche des Verfassers über die Anregung des Al-Kerns mit Polonium-α-Strahlen zur H-Strahlemission, hatten drei scharf definierte Reichweitengruppen von H-Teilchen ergeben[1]). Mit einer anderen Methode konnten Chadwick, Constable und Pollard[2]) diese Ergebnisse bestätigen und für eine Reihe leichter Elemente die Anregung zur H-Strahlemission, ebenfalls mit α-Strahlen aus Polonium, feststellen. Gemäß den relativ unsicheren Versuchsbedingungen ließ sich nach den obengenannten Versuchen nicht immer entscheiden, wieweit in dem H-Strahlspektrum der untersuchten Elemente eine oder mehrere energetisch definierte Reichweitengruppen auftreten, wie das analog zu den Al-Ergebnissen zu erwarten ist.

Die in folgendem beschriebenen Versuche beschäftigen sich mit der Anregung des Fluorkerns durch α-Strahlen aus Polonium. Für die dabei gemessenen Reichweitengruppen der H-Teilchen wurden die Anregungsbedingungen durch Variation der Primärenergie untersucht.

Zur Methodik der H-Strahlmessung. In diesem Zusammenhange erscheint die Frage von besonderem Interesse, wieweit es möglich ist, experimentell scharf begrenzte Reichweitengruppen zu beobachten, und wieweit eine gemessene Verwaschung der Reichweiten durch die Versuchsbedingungen herbeigeführt oder der Reichweitengruppe und ihrer Entstehung selbst, also einer Unschärfe des Kernniveaus, zuzuordnen ist. Die experimentellen Einflüsse, die geeignet sind, eine Verwaschung der Reichweiten hervorzurufen, lassen sich leicht übersehen und abschätzen. Das Schema für solche Versuchsanordnungen zeigt Fig. 1, wobei der besseren Über-

[1]) ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930.
[2]) Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931.

sicht wegen die Anordnung für Beobachtung von H-Teilchen nach vorwärts gezeichnet ist. Vom Präparat P gelangen α-Teilchen innerhalb des Öffnungskegels $2\,\varepsilon$ auf die Substanz S. Die aus der Versuchssubstanz austretenden H-Teilchen gelangen innerhalb des Winkels $2\,\alpha$ in die Ionisationskammer J bzw. Spitzenzähler oder Zinksulfidschirm. Die Zahl der in der Ionisationskammer meßbaren H-Teilchen pro Zeiteinheit ist gegeben durch

Fig. 1.

$$n_H = A \cdot n_a \cdot \tfrac{1}{4} \cdot (1 - \cos\varepsilon)\,(1 - \cos\alpha),$$

wo n_a die Zahl der pro Zeiteinheit in den ganzen Raumwinkel emittierten α-Teilchen ist, und A eine willkürliche Konstante, die als die Ausbeute von H-Teilchen bezeichnet wird, das ist der Bruchteil von H-Teilchen, der pro α-Teilchen in den ganzen Raumwinkel emittiert wird. In dieser einfachen Form gilt die Formel nur für kleine Winkel, wenn also die Substanzschicht klein ist, so daß α in verschiedenen Punkten der Substanzfläche nahezu konstant ist, und wenn das Präparat als annähernd punktförmig betrachtet werden kann.

Die Zahl der zu beobachtenden H-Teilchen, n_H, ist also bei gegebener Präparatstärke proportional $1 - \cos\varepsilon$ und $1 - \cos\alpha$ und der Ausbeute A, die für jedes Element charakteristisch ist. Für die Verwaschung der H-Strahlreichweiten sind nun beide Winkel ε und α verantwortlich zu machen, und zwar beide in verschieden hohem Grade. Mit größer werdendem Winkel α treten die H-Teilchen immer schiefer in die Kammer ein und durchsetzen also in der zwischen Substanz und Kammer befindlichen Absorption, deren Betrag ja bei der Messung von Reichweitenkurven variiert wird, verschieden lange Wege. Ist α groß, so wird auch der Unterschied zwischen der Absorption der senkrecht in die Kammer gelangenden H-Teilchen beträchtlich gegenüber der Absorption der schief in die Kammer tretenden Teilchen. Die Reichweiten werden also mit größer werdendem α immer verwaschener, und der Grad der Verwaschung läßt sich aus dem Betrag von α errechnen.

Etwas anders ist der Einfluß von ε. Befindet sich zwischen Präparat und Substanz keine Primärabsorption, so gelangen die α-Teilchen selbst bei großem ε mit gleicher Energie auf die Substanz. Erst wenn man die α-Teilchen durch zwischen Präparat und Substanz gelegte Folien abbremst, treten dieselben Erscheinungen für große ε bei den α-Teilchen auf, wie bei den H-Teilchen für große α, also die Energie der auf die Folie gelangenden α-Teilchen ist nicht mehr gleich groß für senkrecht und schief auftreffende Teilchen.

Schließlich tritt noch ein dritter Einfluß auf, an dem sowohl α als auch ε beteiligt sind. Mit wachsendem α und ε wird nämlich der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl für die seitlichen Teilchen immer größer, und das hat ebenfalls eine Änderung der H-Strahlreichweiten zur Folge. Für leichte Kerne, bei denen dem Atomkern beim Zusammenstoß mit dem α-Teilchen viel Translationsenergie mitgeteilt wird, ist die Änderung dieses Energiebetrages mit dem Winkel zwischen α- und H-Strahl sehr beträchtlich, mit größer werdendem Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl nimmt die H-Strahlreichweite stark ab. Diese Reichweitenänderung fällt nur bei sehr leichten Kernen ins Gewicht, bereits beim Al ist sie nicht mehr sehr groß, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß man je nach der Art der durchzuführenden Versuche die Winkel α und ε entsprechend zu dimensionieren hat, um eine Verwaschung zu vermeiden. So kann man z. B. bei schwereren Elementen, wenn man ohne Primärabsorption mißt, den Winkel ε groß wählen, ohne daß eine zu starke Verwaschung der H-Strahlreichweiten zu befürchten ist. Den Winkel α wird man allgemein recht klein zu wählen haben.

Wie sich die Verwaschung bei verschiedenen Winkelbedingungen praktisch auswirkt, sei für einige beim Al gemessene Absorptionskurven der H-Teilchen gezeigt. Beim Al ist die Änderung der H-Strahlreichweiten mit dem Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl gemessen worden[1]), die anderen für die Unschärfe der H-Strahlreichweiten verantwortlichen Faktoren sind aus den Versuchsbedingungen bekannt. Fig. 2 zeigt drei Absorptionskurven der H-Teilchen aus Al, gemessen nach vorwärts unter verschiedenen Winkelbedingungen. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der für diese drei Absorptionskurven aus den Winkelbedingungen errechneten mit den aus der Beobachtung entnommenen Verwaschungen. In Spalte 2 und 3 sind die Winkel ε und α eingetragen, wie sie aus den Versuchsdaten zu entnehmen sind. Spalte 4 gibt die mittlere Reichweite der beobachteten Gruppe an, Spalte 5 ergibt die errechnete Reichweitenunschärfe durch die Verschiedenheit des Winkels zwischen Primär- und Sekundärstrahl für zentrale und Randstrahlen, Spalte 6 die Verwaschung durch unter verschiedenen Winkeln eintretende H-Strahlen, Einfluß des Winkels α, Spalte 7 die Gesamtverbreiterung des Reichweitenendes aus 5 und 6 und Spalte 8 die beobachtete Verwaschung. Man sieht, daß beobachtete und errechnete Reichweitenunschärfe annähernd dieselbe Größe zeigen,

[1]) H Pose, ZS. f. Phys. **67**, 194, 1931.

und insbesondere sieht man, daß, wie bei Kurve 3, wenn die Verwaschung größer ist als der Reichweitenunterschied zweier Gruppen, schließlich bei sehr unscharfen Winkelbedingungen kaum noch eine Andeutung von Reichweitengruppen vorhanden ist.

Aus diesem Beispiel erhellt deutlich, welchen erheblichen Einfluß die Winkelbedingungen auf die Ausbildung der Reichweitengruppen in der

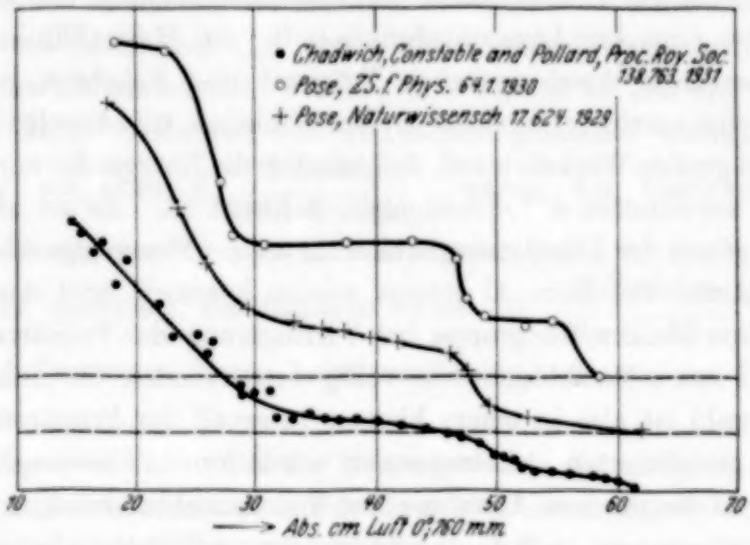


Fig. 2.

Absorptionskurve haben. Beim Al läßt sich die vorhandene Unschärfe praktisch durch experimentelle Einflüsse erklären. Es ist dabei freilich, in Anbetracht der im Vergleich zu den Messungen der α-Strahlreichweiten

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8
Beobachter	Primärwinkel φ	Sekundärwinkel α	Beobachtete Reichweite (0°, 760 mm)	Verwaschung, berechnet aus: Winkel zwischen Primär- u. Sekundärstrahl	schiefer Sekundärstrahlung	Summe Spalte 5 und 6	Beobachtete Verwaschung
			cm	cm	cm	cm	cm
Pose, 1930	40°	11°	29	2	0,6	2,6	∼ 4
	40	11	47,5	1,5	1	2,5	∼ 3
	40	11	58	3	1,2	4,2	∼ 4
Pose, 1929	90	27	30	6	3,6	9,6	∼ 12
	90	27	48	9	5,6	14,6	∼ 10
Chadwick, Constable und Pollard, 1931	∼ 50	∼ 50	30	6	17,6	23,6	—
	∼ 50	∼ 50	49	9	27,5	36,5	—
	∼ 50	∼ 50	61	12	34	46	—

verhältnismäßig rohen Messungen, immer noch die Möglichkeit vorhanden, daß die natürliche Breite des Kernniveaus etwa 1 cm H-Strahlreichweite beträgt.

Bei den obenerwähnten Messungen am Al wurden unabgebremste α-Teilchen des Po verwendet, die Energie der auf die Substanz treffenden Teilchen war also gut definiert. Mißt man nun die Abhängigkeit der Zahl und Reichweite der H-Teilchen in den einzelnen Gruppen von der Primärenergie, also eine Art Anregungsfunktion für die H-Strahllinien, so wird die Primärenergie durch zwischen Präparat und Substanz gelegte Absorptionsfolien verringert, und bei großen Winkeln ε tritt dieselbe Schwierigkeit wie bei großen Winkeln α auf, daß nämlich die Energie der zur H-Strahlerzeugung verwandten α-Teilchen nicht definiert ist. Es ist aber gerade die Definiertheit der Primärenergie eine für solche Messungen sehr wichtige Notwendigkeit. Wie beim Al gezeigt werden konnte[1]), tritt dort der Fall ein, daß eine Reichweitengruppe bei Verringerung der Primärenergie um nur 2 bis 3 mm α-Strahlreichweite völlig verschwindet, die Änderung der H-Teilchenzahl ist also in einem kleinen Intervall der Primärenergie sehr groß. Bei undefinierten Primärenergien würde nun in einem solchen Falle eine sehr viel langsamere Abnahme der Teilchenzahlen erfolgen, denn die die Primärabsorption schief durchsetzenden α-Teilchen haben bereits geringere Energie, können also gegebenenfalls die Gruppe nicht mehr erzeugen, während die senkrecht auffallenden H-Teilchen die Gruppe noch erzeugen. Zieht man dies nicht in Rechnung, so ergibt sich leicht ein falsches Bild für die Anregungsbedingungen der einzelnen Gruppen.

Wieweit sich die Verschärfung der Winkelbedingungen und damit die Sauberkeit der Messungen treiben läßt, das hängt außer von der Präparatstärke von dem Auflösungsvermögen der Apparatur ab, wie klein also n_H in Gl. (1), die Zahl der pro Zeiteinheit beobachteten H-Teilchen, im Extremfalle noch gewählt werden kann.

Für die genaueren Messungen der Anregungsbedingungen einzelner H-Strahlgruppen sind scharfe Winkelbedingungen notwendig. Bei dem heutigen Stande der Kenntnis über die künstliche Anregung von Atomkernen zur H-Strahlemission ist aber noch wichtig, bevor man zur sorgfältigen Ausmessung der einzelnen Reichweitengruppen geht, zunächst für eine möglichst große Zahl von Elementen qualitativ zu wissen, wie groß die Ausbeute an H-Teilchen ist, und dazu bedarf es nicht sehr scharfer Winkelbedingungen. Unter diesem Gesichtspunkt haben Chadwick,

[1]) H. Pose, l. c.

Constable und Pollard[1]) ihre Messungen ausgeführt, und es scheint, daß man in der von ihnen benutzten Röhrenverstärkeranordnung ein bequemes Mittel zu einfachen, orientierenden Messungen besitzt. Auch hierbei ist es wieder von dem Auflösungsvermögen der Apparatur abhängig, eine wie kleine Ausbeute noch mit Sicherheit ermittelt werden kann.

Unter dem Gesichtspunkt, möglichst kleine Ausbeuten von H-Teilchen noch aufnehmen zu können, hat Verfasser bei unscharfen Winkelbedingungen einige schwere Atomkerne, Cu, Ni und Fe auf ihre Zertrümmerbarkeit mit Po-α-Strahlen hin untersucht. Das Ergebnis ist, daß bei den drei genannten Elementen keine Ausbeuten von H-Teilchen gemessen werden konnten, die größer als etwa $2\ \frac{\text{H-Teilchen}}{18^{\text{s}}\,\alpha\text{-Teilchen}}$ waren, bei Reichweiten über 5 cm. Im Vergleich zu den leichten Elementen (beim Al beträgt die Ausbeute unter ähnlichen Bedingungen etwa $60\ \frac{\text{H-Teilchen}}{10^{\text{s}}\,\alpha\text{-Teilchen}}$) scheinen demnach die schweren Kerne keine merkliche Ausbeute von H-Teilchen zu ergeben.

Messungen am Fluor. Bei den Messungen über die Anregung des Fluorkerns zur H-Teilchenemission wurde dieselbe Versuchsanordnung gewählt, die sich schon bei den Messungen an Aluminium[2]) als zweckmäßig erwiesen hatte. Die Art der Messung der einzelnen H-Teilchen und das Verfahren für die Auswertung der Meßblätter ist dort eingehend beschrieben. Das Poloniumpräparat besaß zu Beginn der Messungen eine Aktivität, die einem halbseitig gemessenen Sättigungsstrom von etwa 1000 elst. Einh. entsprach. Als fluorhaltige Substanz wurde CaF_2 gewählt, von dem leicht Kristalle mit ebener Oberfläche zu spalten sind. Man ist hierbei freilich darauf angewiesen, die nach rückwärts ausgesandten H-Teilchen zu beobachten, denn die Herstellung sehr dünner homogener Schichten hat Schwierigkeiten, im übrigen hat die Rückwärtsmethode den Vorteil gegenüber der Vorwärtsmethode, daß man bei geringen H-Strahlreichweiten keine Störungen durch natürliche H-Teilchen, deren Zahl schwer abzuschätzen ist, zu befürchten hat. Die folgenden Versuche wurden bei einem Winkel von 124° zwischen Primär- und Sekundärstrahl angestellt. Der Winkel ε (Fig. 1) betrug 18,5°, ein kleiner Teil von α-Teilchen gelangte unter noch etwas größerem ε ($\sim 23^0$) auf die Substanz, doch fiel dies für die Ausbeute an H-Teilchen nicht mehr wesentlich ins Gewicht, Winkel α war 6°. Es

[1]) Chadwick, Constable u. Pollard, l. c.
[2]) H. Pose, l. c.

gelangten H-Teilchen in die Kammer, für die der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl den Bereich von 138 bis 110° umfaßte. Daß diese Winkelbedingungen gut definierte H-Strahlgruppen lieferten, erhellt aus Fig. 3, in der eine Absorptionskurve für auf diese Weise gemessene H-Teilchen aus CaF_2 gezeichnet ist. Als Ordinaten sind die Ausbeuten an H-Teilchen pro 10^6 α-Teilchen, als Abszisse die Absorption der H-Teilchen in Zentimeter Luft aufgetragen. Das Po-Präparat war mit einer sehr dünnen Goldfolie von etwa 1,2 mm Luft äquivalent verschlossen, so daß die Reichweite der α-Strahlen 3,6 cm bei 0° und 760 mm Druck betrug. Die Ausbeuteberechnung ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, weil die weiter oben genannten Winkelbedingungen nicht so ideal waren, d. h. die Substanzfläche war nicht mehr klein gegen ihren Abstand von der Kammeröffnung, die Ausbeute an H-Teilchen ist für die äußere Zone der Präparatfläche etwas anders als für die Mitte, und es muß daher über mehrere Zonen gemittelt werden. Calcium liefert, wie gesondert gemessen wurde, keine H-Teilchen mit einer Ausbeute $> 1 \cdot \frac{\text{H-Teilchen}}{10^7\,\alpha\text{-Teilchen}}$, man hat also die Zahl der α-Teilchen, die auf Fluorkerne treffen, aus dem Verhältnis der atomaren Bremsvermögen zu errechnen.

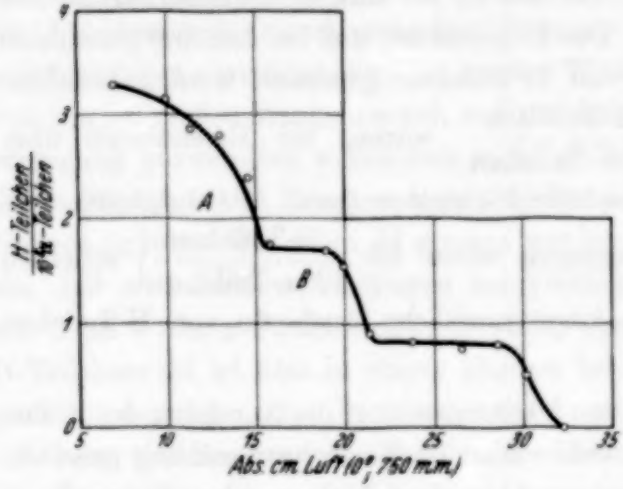


Fig. 3.

Fig. 3 zeigt deutlich drei energetisch verschiedene H-Strahlgruppen mit Reichweiten von 15, 20 und 31 cm. Während die kürzeste Gruppe A verwaschen ist, zeigen die beiden weiter reichenden Gruppen B und C gut definierte Reichweiten. Die gemessene Kurve stellt den integralen H-Strahleffekt dar für α-Teilchen aller Reichweiten von 0 bis 3,6 cm. Will man nun den differentialen H-Strahleffekt erhalten, so verfährt man derart, daß eine sehr dünne Substanzfolie in verschiedenen Punkten der α-Strahlreichweite eingeschaltet wird, so daß man jedesmal für ein kleines Reichweitenintervall die zugehörige H-Strahlanregung messen kann. Bei Materialien, die sich in Form dünner, homogener Folien herstellen lassen, ist das möglich, nicht aber hier beim CaF_2. Man ist daher genötigt, so zu

verfahren, daß, wie im eben erwähnten Falle, α-Teilchen mit einer bestimmten Reichweite auf eine gegen α-Strahlen unendlich dicke Substanzschicht treffen, und daß nun die Reichweite der α-Strahlen durch zwischen Präparat und Substanz geschaltete (Gold-) Folien variiert wird. Ändert man die Primärenergie in kleinen Stufen, so ergibt sich aus der Differenz der mit zwei benachbarten α-Strahlreichweiten gemessenen Integraleffekte der differentiale H-Strahleffekt.

Fig. 4 zeigt die in dieser Weise bei CaF_2 gemessenen integralen H-Strahleffekte, dargestellt als Absorptionskurven der H-Teilchen für verschiedene Primärreichweiten. Als Ordinaten sind die gemessenen H-Teilchenzahlen aufgetragen. Die Primärreichweiten wurden in Stufen von 2 bis 3 mm Luftäquivalent variiert. Die drei oberen Kurven zeigen ähnlichen Verlauf, sind aber mit abnehmender Primärreichweite nach kleineren Ordinatenwerten parallel verschoben. Das hat seinen Grund darin, daß die H-Teilchenzahl in Gruppe C mit abnehmender α-Strahlreichweite stark abnimmt. Zieht man das in Rechnung, so sieht man, daß in den Gruppen A und B Teilchenzahl und Reichweite konstant bleiben. In Gruppe C nimmt die Reichweite mit abnehmender Primärenergie ebenfalls ab. Bei α-Strahlreichweiten unter 3,1 cm ändert sich der Charakter der Absorptionskurven wesentlich. Die Gruppen B und C sind nun vollständig verschwunden, während Gruppe A mit nahezu derselben Teilchenzahl und Reichweite vorhanden ist. Bei Verminderung der Primärreichweite auf $R_a = 1{,}9$ cm ist auch die Gruppe A verschwunden. Ähnlich der Gruppe B zeigt sich also auch bei Gruppe A eine sehr rasche Abnahme der Teilchenzahl innerhalb eines kleinen Intervalls der α-Strahlenergie. Die Abnahme der Teilchenzahl bei den Gruppen A und B erfolgt ungleich rascher als bei der Gruppe C, bei der sich die Abnahme der H-Teilchenzahl über ein größeres Intervall der α-Strahlreichweite gut verfolgen läßt.

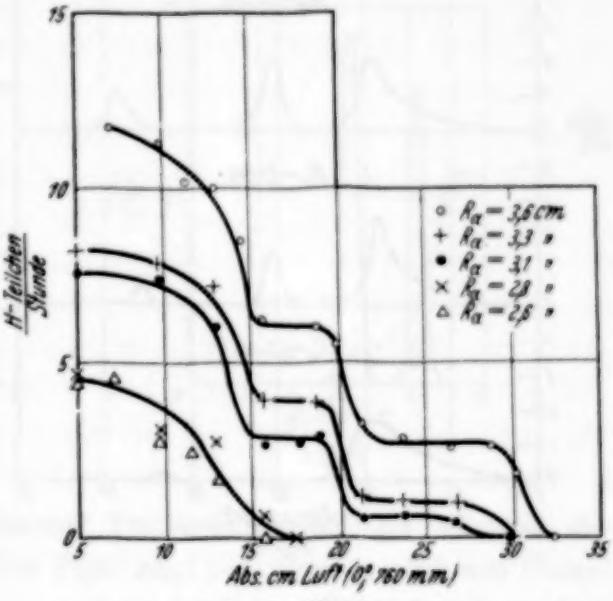


Fig. 4.

Etwas deutlicher läßt sich die Änderung der H-Teilchenzahlen mit der Primärenergie erkennen, wenn man die differenzierten Absorptionskurven zeichnet, wie das Fig. 5 zeigt. Als Ordinate ist die Änderung der H-Teilchenzahl pro Zentimeter ihrer Reichweite aufgetragen. Die untereinander gezeichneten Kurven zeigen die Verschiebung der H-Teilchenzahl über die Reichweiten für verschiedene Primärenergien. Man sieht, daß mit abnehmender α-Strahlreichweite zunächst Gruppe C Teilchenzahl und Reichweite verringert, während Gruppe B bei $R_\alpha = 3{,}6$ cm und $R_\alpha = 3{,}3$ cm nahezu dieselbe Teilchenzahl aufweist, die sich erst bei $R_\alpha = 3{,}1$ cm um etwa 30% verringert und bei $R_\alpha = 2{,}8$ cm nicht mehr nachweisbar ist. Gruppe *A* behält innerhalb dieses Intervalls der α-Strahlreichweiten dieselbe Teilchenzahl bei, wird aber mit abnehmendem R_α etwas verwaschener.

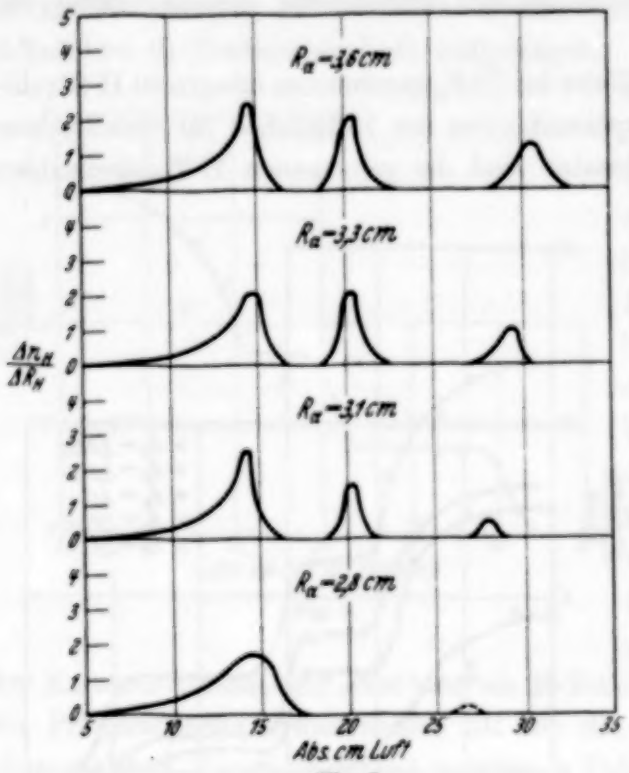


Fig. 5.

In Tabelle 2 sind die Besetzungszahlen der einzelnen Gruppen für verschiedene R_α eingezeichnet. Spalte 1 zeigt die Primärreichweite, Spalte 2,

Tabelle 2.

1	2	3	4
Primärreichweite 0°, 760 mm cm	Zahl der H-Teilchen in		
	Gruppe A	Gruppe B	Gruppe C
3,6	4,5	3,1	2,9
3,3	4,7	2,9	1,2
3,1	4,8	2,2	0,6
2,8	4,8	0	0,2
2,6	4,5	—	—
2,4	4	—	—
2,3	2,5	—	—
1,9	0	—	—

3 und 4 die dazugehörigen H-Teilchenzahlen in den Gruppen A, B und C. Die Zahlenwerte der Tabelle sind in der Fig. 6 graphisch dargestellt. Ordinate ist die H-Teilchenzahl, Abszisse die α-Strahlreichweite. Man erkennt den raschen Anstieg der Teilchenzahl mit wachsender α-Strahlreichweite in allen drei Gruppen. Der Unterschied zwischen den Gruppen A und B und der Gruppe C ist der, daß innerhalb des beobachteten Intervalls der α-Strahlreichweite kein Umbiegen der Kurve erfolgt.

Aus den Zahlenwerten der Tabelle 2 läßt sich der differentiale H-Strahleffekt für die gemessenen Intervalle der Primärenergie berechnen, wie ihn die etwas schematisierte Fig. 7 zeigt. Als Ordnate ist die Änderung

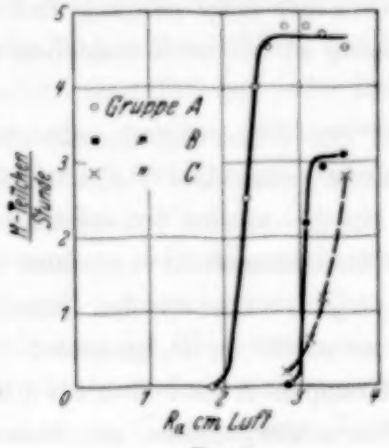


Fig. 6.

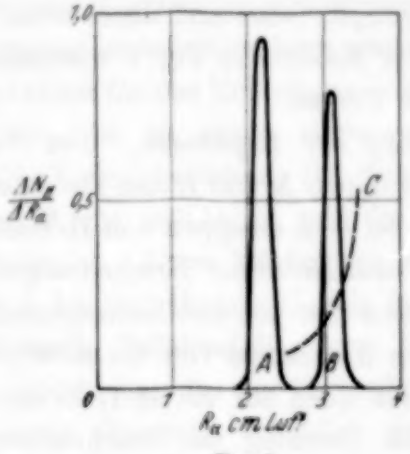


Fig. 7.

der H-Teilchenzahl pro Millimeter Primärreichweite, als Abszisse die Primärreichweite dargestellt. Die Figur zeigt besonders deutlich den Unterschied zwischen dem Verlauf der Anregung der Gruppe C und den Gruppen A und B. Die Halbwertsbreite der Anregungskurven für die Gruppen A und B ergibt sich aus der Figur zu etwa 3 mm Luftäquivalent oder $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ Erg für die Gruppe A und zu etwa 2,5 mm Luftäquivalent oder $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ Erg für die Gruppe B. Diese Werte haben aber keinen Anspruch auf größere Genauigkeit und stellen nur eine größenordnungsmäßige Abschätzung der Halbwertsbreiten dar, denn die Genauigkeit der Werte in Kurve 7 ist sehr klein, wenn man beachtet, daß sie aus den kleinen Differenzen der aufeinanderfolgenden Werte in Tabelle 2 gebildet sind, deren Genauigkeit nur etwas unterhalb 10% liegt.

Die Genauigkeit der einzelnen Meßpunkte bei den Absorptionskurven Fig. 3 und 4, aus der statistischen Schwankung der Teilchenzahl berechnet, ergibt sich zu etwa 10%. Den Besetzungszahlen in den einzelnen Gruppen kommt aber größere Genauigkeit zu, weil jede Gruppe durch eine Reihe

von Meßpunkten bei verschiedenen Absorptionen bestimmt ist. Bei den Messungen mit verringerter Primärenergie ergibt sich noch eine Fehlerquelle dadurch, daß die dünnen Folien für die Primärabsorption nicht sehr homogen sind. Ist der Betrag der α-Strahlreichweite mehrere Millimeter oberhalb der charakteristischen Anregungsenergie, so spielt eine geringe Inhomogenität der α-Strahlung bei den Gruppen A und B keine erhebliche Rolle mehr, weil dann die Zahl der H-Teilchen sich mit der Primärenergie praktisch nicht mehr ändert. Sehr störend wird die Inhomogenität der Primärstrahlung bei Messungen in unmittelbarer Nähe der Anregungsenergie. Dort entspricht einer kleinen Änderung der α-Strahlreichweite eine große Änderung der H-Strahlreichweite, die Meßpunkte in der Nähe des Anregungsniveaus sind daher recht unsicher und es ist möglich, daß die Schärfe der Maxima in Fig. 7 wesentlich größer ist als nach den oben angegebenen Werten.

Deutung der Ergebnisse. Der Verlauf der Anregungscharakteristik bei den Gruppen A und B des Fluors entspricht genau dem Verhalten, das Verfasser bei zwei Gruppen von H-Teilchen aus Aluminium[1]) gefunden hat. Beim Al wurden diese Erscheinungen als Resonanzeffekt zwischen der Energie der α-Teilchen und Kerneigenschwingungen, wie er aus der Quantentheorie des Atomkerns von Gamow[2]) u. a. zu erwarten ist, gedeutet. Es scheint, daß auch für die H-Teilchen der Gruppen A und B beim Fluor eine solche Deutung die beschriebenen Versuchsergebnisse am ehesten zu erklären in der Lage ist. In diesem Falle wäre zu erwarten, daß das α-Teilchen im Atomkern auf einem stabilen Niveau eingebaut wird und dem H-Teilchen seine Energie abgibt. Die bei diesem Prozeß frei werdende Energie, die sich auf das emittierte Proton und den Kern verteilt, berechnet sich in einem solchen Falle nach Chadwick und Gamow[3]) zu:

$$E = E_\alpha + E'_\alpha - E'_H, \qquad (1)$$

wo E_α die Energie des α-Teilchens, E'_α die Bindungsenergie des α-Teilchens im Atomkern und E'_H die Ablösungsarbeit für das H-Teilchen bedeuten. Je nachdem, ob die Bindungsenergie des H-Teilchens größer oder kleiner als E'_H ist, wird die Energie des emittierten H-Teilchens kleiner oder größer als die Primärenergie E_α. Für die Primärenergie E_α hat man in diesem Falle die Anregungsenergie der betreffenden Gruppe einzusetzen.

Etwas anders liegt der Fall bei der Gruppe C. Dort haben wir eine Änderung der H-Strahlreichweite mit der α-Strahlreichweite beobachtet.

[1]) ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930.
[2]) G. Gamow, Phys. ZS. **30**, 717, 1929.
[3]) J. Chadwick u. G. Gamow, Nature **126**, 54 1930.

Für eine solche Reichweitengruppe gibt es zwei Möglichkeiten, 1. das α Teilchen verläßt, nachdem es einen Teil seiner Energie dem H-Teilchen aufgeteilt hat, wieder den Kern. Hiernach wäre eine verwaschene Reichweite in der H-Strahlgruppe zu erwarten mit einer oberen Grenze, deren Energie sich errechnet zu $E = E_\alpha - E'_H$, wenn also das α-Teilchen seine gesamte Energie an das Proton abgegeben hat und den Kern mit der Geschwindigkeit Null verläßt. Dieser Fall scheidet zur Deutung der Gruppe C aus, denn E muß immer kleiner sein als E_α, was nicht erfüllt ist.

Die zweite Möglichkeit ist, daß das α-Teilchen im Kern bleibt. Es handelt sich dabei aber um einen anderen Quantenprozeß, bei dem nicht nur, wie beim Resonanzeffekt, für eine bestimmte α-Strahlenergie eine große Wahrscheinlichkeit des Eindringens in den Atomkern vorhanden ist, sondern ein α-Teilchen jeder Energie besitzt für das Eindringen in den Atomkern eine gewisse Wahrscheinlichkeit, die in einem Exponentialgesetz mit der α-Strahlenergie ansteigt. Die Energiebeziehung für diesen Prozeß ist dieselbe wie bei der Gruppe A und B, nur, daß bei E_α nun die maximale verwendete α-Strahlenergie anzusetzen ist. Diese Möglichkeit deckt sich gut mit dem experimentellen Befund bei der Gruppe C, wir fanden eine rasch mit der Primärenergie abnehmende Teilchenzahl, deren Reichweite mit abnehmender Primärenergie abnimmt. Der aus der H-Strahlreichweite in Gruppe C errechnete Energiebetrag übersteigt erheblich die Energie der verwendeten α-Teilchen.

Der bei diesen Prozessen den H-Teilchen und dem Kern als Translationsenergie zur Verfügung stehende Energiebetrag E berechnet sich zu

$$E = \frac{m_H \cdot v_H^2}{2} + \frac{M V^2}{2} = \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + P, \qquad (2)$$

wo $m_H v_H$, $M V$ und $m_\alpha v_\alpha$ Masse und Geschwindigkeit des H-Teilchens, des Kerns und des α-Teilchens (vor dem Stoß), und P die Energietönung des Prozesses bedeuten. Aus einer einfachen Impulsbetrachtung ergibt sich die Größe P zu[1])

$$P = \frac{m_H v_H^2}{2}\left(\frac{m_H}{M} + 1\right) - \frac{m_\alpha m_H}{M} \cdot v_\alpha v_H \cdot \cos\Theta + \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2}\left(\frac{m_\alpha}{M} - 1\right). \qquad (3)$$

Θ ist hierbei der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl. Für die drei Gruppen der H-Teilchen aus Fluor ergibt sich der Zahlenwert für v_H aus den H-Strahlreichweiten nach der Geigerschen Beziehung, $v^3 = a R$, Θ war bei allen Versuchen 124°, für M hat man die Masse des Kernrestes,

[1]) Siehe H. Pose, l. c.

also $M = M_F - m_H + m_a = 22$ einzusetzen und v_a berechnet sich bei den Gruppen A und B aus dem R_a für das Maximum der Anregungskurve Fig. 7, für die Gruppe C aus der Maximalreichweite der verwandten α-Strahlen. Es ergibt sich:

Gruppe A:

$$R_a = 2{,}2\,\text{cm}; \qquad R_H = 15\,\text{cm}.$$
$$P_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-6}\,\text{Erg}.$$

Gruppe B:

$$R_a = 3{,}1\,\text{cm}; \qquad R_H = 20\,\text{cm}.$$
$$P_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-6}\,\text{Erg}.$$

Gruppe C:

$$R_a = 3{,}6\,\text{cm}; \qquad R_H = 30{,}5\,\text{cm}.$$
$$P_3 = 3{,}1 \cdot 10^{-6}\,\text{Erg}.$$

P ist nach Gl. (1) und (2) $P = E'_a - E'_H$. Nimmt man an, daß in allen drei Fällen dasselbe H-Teilchen aus dem Kern abgetrennt wird, so ergibt sich, daß bei den Gruppen A und B das α-Teilchen auf dasselbe Niveau im Kern fällt, wenn man P_1 und P_2 als innerhalb der Meßgenauigkeit gleich ansieht. Wesentlich tiefer liegt hingegen das Niveau, auf das das α-Teilchen beim Zustandekommen der H-Teilchen der Gruppe C fällt.

Der verhältnismäßig geringe Betrag von P_1 und P_2 läßt vermuten, daß das in diesem Falle von dem α-Teilchen erreichte Energieniveau nicht stabil ist, und daß das α-Teilchen unter Emission eines γ-Quants in den Grundzustand fällt, wie dies von Bothe und Becker[1]) beobachtet wurde. Beim Fluor erhielten Bothe und Becker als Ausbeute an γ-Quanten den Wert $\frac{\gamma}{\alpha} = (3{,}2 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-6}$. Beobachtet man die Ausbeute an H-Teilchen (Fig. 3) der Gruppe A und B, so erhält man den Wert $\frac{H}{\alpha} \sim 2{,}5 \cdot 10^{-6}$, der mit dem von Bothe und Becker gefundenen sehr gut übereinstimmt. Nimmt man an, daß bei der Gruppe C das H-Teilchen auf das stabilste Kernniveau fällt, so ergibt sich für die Energie der γ-Strahlung $P_3 - P_2 = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ Erg., was einer Wellenlänge von 12 X-Einheiten entspricht, die mit den Ergebnissen von Bothe und Becker, die freilich eine genauere Absorptionsmessung bei der geringen Intensität der beobachteten γ-Strahlung nicht durchführen konnten, ebenfalls im Einklang ist.

Zusammenfassung. Die im ersten Teil der Arbeit ausgeführten Betrachtungen über die Unschärfe der beobachteten H-Strahlreichweiten bei

[1]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930.

der künstlichen Anregung von Kernen zur H-Strahlemission zeigten, wie durch Messungen am Al belegt, daß die auftretende Reichweitenverwaschung zum großen Teil durch die Unschärfe der Versuchsbedingungen zustande kommt.

Die Messungen über die Anregung des Fluorkerns zur H-Strahlemission mit Po-α-Strahlen ergaben drei energetisch gut definierte H-Strahlgruppen. Bei der Untersuchung der Anregungsbedingungen dieser drei Gruppen zeigte sich, daß zwei H-Strahlgruppen nur von α-Teilchen innerhalb eines kleinen Energiebereiches erzeugt werden, während die dritte Gruppe von α-Strahlen innerhalb eines großen Bereiches der Primärenergie hervorgerufen wird, in der Weise, daß mit zunehmender α-Strahlreichweite die Ausbeute an H-Teilchen erheblich zunimmt. Das Verhalten der ersten beiden Gruppen wurde gedeutet als Resonanzeffekt zwischen Energie der α-Teilchen und Kerneigenschwingungen. Die Entstehung der dritten Gruppe läßt sich erklären als normaler Anregungsprozeß, bei dem das α-Teilchen im Atomkern eingebaut wird.

Für sein dauerndes Interesse an meiner Arbeit spreche ich Herrn Professor G. Hoffmann meinen herzlichsten Dank aus. Herrn Professor A. Smekal danke ich für mannigfache Ratschläge und für seine Bemühungen bei der Beschaffung des photographischen Registrierpapiers, für dessen Überlassung ich der Agfa Dank sage. Ganz besonders sei Herrn Professor St. Meyer für die freundliche Überlassung des Poloniumpräparates gedankt.

Die Durchführung der Untersuchungen geschah mit Mitteln, die von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Halle, Institut für Experimental-Physik der Universität.

Ultrarote Absorptionsspektren von Bicarbonaten und Mercaptanen.

Von **P. N. Ghosh** und **B. D. Chatterjee** in Calcutta.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1931.)

Absorptionsspektren von entwässertem Na_2CO_3, K_2CO_3, $NaHCO_3$, $KHCO_3$ *und* NaOH *zwischen 5 und 12 μ.* Die Absorptionsspektren der angegebenen, in Pulverform vorliegenden Carbonate, Bicarbonate und von Ätznatron sind mit dem Prismenspektrograph zwischen 5 und 12 μ untersucht worden. Für die Bicarbonate und Ätznatron werden Banden bei 6,0 und 12,0 μ gefunden. Da das Vorhandensein von Wasser ausgeschlossen ist, wird die Bande bei 6,0 μ, wenn sie auch anscheinend mit einer der bekannten Wasserbanden zusammenfällt, als erste Oberschwingung der Bande bei 12 μ betrachtet, der eine Schwingung des Typs NaO zugrunde liegen soll. — *Untersuchung zwischen 1 und 5 μ mit dem Gitterspektrograph.* $NaHCO_3$, NaOH und C_2H_5SH (flüssig) werden im Gebiet 1 bis 5 μ mit einem Gitterspektrograph in Verbindung mit dem Prisma untersucht. Die Absorptionsbande bei 2,94 μ wird für die beiden angegebenen festen Stoffe genau ausgemessen und der O—H-Bindung zugeschrieben. Das Mercaptan wird mit Alkohol verglichen und die Lage der beiden S—H-Banden genau zu 2,27 und 2,92 μ bestimmt.

Einleitung. Es ist heute klar, daß man, um sich ein Bild von den inneren Schwingungen der Molekülbestandteile zu bilden, nicht nur die aus der Untersuchung des Ramaneffektes erlangten Daten, sondern auch die aus dem Ultrarotspektrum heranziehen muß. Daher findet die Untersuchung der ultraroten Absorptionsbanden der Moleküle beträchtliches Interesse, und es wird als notwendig empfunden, deren Lage, soweit irgend möglich, mit einem Genauigkeitsgrade festzulegen, der dem vergleichbar ist, mit dem die Ramanlinien auf einer photographischen Platte ausgemeseen werden können. Zu diesem Zwecke ist die vorliegende Untersuchung unternommen worden.

Im allgemeinen hat man zur Festlegung der Absorptionsbanden außer bei einigen wenigen Gasen und Dämpfen für das Gebiet bis hinauf zu 21 μ einen Apparat benutzt, der aus Glas-, Quarz-, Steinsalz- oder Sylvinprismen besteht, während die Benutzung eines Gitters in der Hauptsache der Untersuchung der Rotationsfeinstruktur dieser Banden vorbehalten blieb, wo gleichzeitig große Dispersion und genaue Daten wesentlich sind. Beim Prismenapparat ist es selbst mit einer sorgfältig hergestellten Eichkurve außerordentlich schwer, den genauen Wert für die Wellenlänge der Bandenzentren festzustellen. Die Verwendung von Gittern würde offensichtlich größere Genauigkeit gewährleisten; bekanntlich verteilt

sich aber hier die Strahlungsenergie auf die Spektren verschiedener Ordnung und man kann diesen Nachteil nur mit einer passenden Versuchsanordnung vermeiden. Es ist daher wichtig, einen Teil der vorliegenden Arbeit einer ausführlichen Beschreibung der Versuchsanordnung zu widmen, die bei dieser Untersuchung verwendet wurde.

Schaefer, Bormuth und Matossi[1]) haben die ultraroten Absorptionsbanden von $MgCO_3$-, $FeCO_3$-, $(MgCa)CO_3$-, $BaCO_3$- und $PbCO_3$-Kristallen untersucht. $SrCO_3$ ist von Rawlins, Taylor und Rideal[2]) untersucht worden. Diese Forscher haben die Banden bei 7, 11 und 14 μ den Grundschwingungen der CO_3-Gruppe zugeschrieben. Über die Bicarbonate aber ist bisher noch nicht gearbeitet worden: sie stehen im allgemeinen als amorphe Pulver zur Verfügung.

Andererseits hat Venkatasaran[3]) vor kurzem eine eingehende Untersuchung des Ramaneffekts verschiedener aliphatischer und aromatischer Mercaptane im flüssigen Zustand durchgeführt. Für sie gibt es aber keine genauen Messungen im Ultrarot; die einzigen zur Verfügung stehenden Daten stammen von Coblentz[4]) und Bell[5]), die einen Prismenspektrograph benutzten.

In der vorliegenden Arbeit sollen also die Banden der Bicarbonate und Mercaptane untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die folgenden Substanzen gewählt: Na_2CO_3, K_2CO_3, $NaHCO_3$, $KHCO_3$ und $NaOH$ in Gestalt entwässerter Pulver und C_2H_5SH im flüssigen Zustand.

Strahlungsquelle. Es wurde ein von Adam Hilger & Co., London, gelieferter linearer Nernststift als Strahlenquelle benutzt. Zur Erhitzung des Stiftes dient der konstante Strom einer Akkumulatorenbatterie (144 Volt). Mit einem passenden Vorlegewiderstand wird der Strom bei etwa 0,55 Amp. gehalten, das ist dicht unter dem Betriebswert. Dadurch wurde die Lebensdauer des Stiftes verlängert und auch ein Durchbiegen vermieden.

Die Beugungsanordnung. Die allgemeine Skizze der optischen Beugungsanordnung bringt Fig. 1. Die Anordnung besteht aus drei Teilen. Der erste enthält die Kondensorspiegel und das Absorptionsgefäß. Strahlung

---

[1]) Cl. Schaefer, C. Bormuth u. F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.
[2]) F. I. G. Rawlins, A. M. Taylor u. E. K. Rideal, ebenda **39**, 660, 1926; F. I. G. Rawlins u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 140, 1927.
[3]) S. Venkatasaran, Ind. Journ. Phys. **5**, 219, 1930.
[4]) W. W. Coblentz, Investigations of Infra-red Spectra, Bd. 1, Carnegie Inst. 1905.
[5]) F. K. Bell, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 1749, 1927; **61**, 1918, 1927.

der Quelle N wird nach Reflexion an einem ebenen Spiegel M_1 durch den Konkavspiegel M_2 an der Stelle A in dem Absorptionsgefäß fokussiert. Darauf divergiert der Strahl wieder und wird zum zweiten Male durch den Spiegel M_3 auf den Spalt S_1 fokussiert, der den Eintrittsspalt des Prismenspektrographen bildet. Der zweite Teil besteht aus dem Prismenspektrograph, einem Leissschen Monochromator mit Steinsalzprisma, zwei unter rechtem Winkel angeordneten Konkavspiegeln und einem Prismentisch, der einen Wadsworthschen Spiegel trägt und von außen vermittelst eines Schneckengetriebes gedreht werden kann. Die Skale der Trommel ist für das Steinsalzprisma direkt in Wellenlängen angegeben.

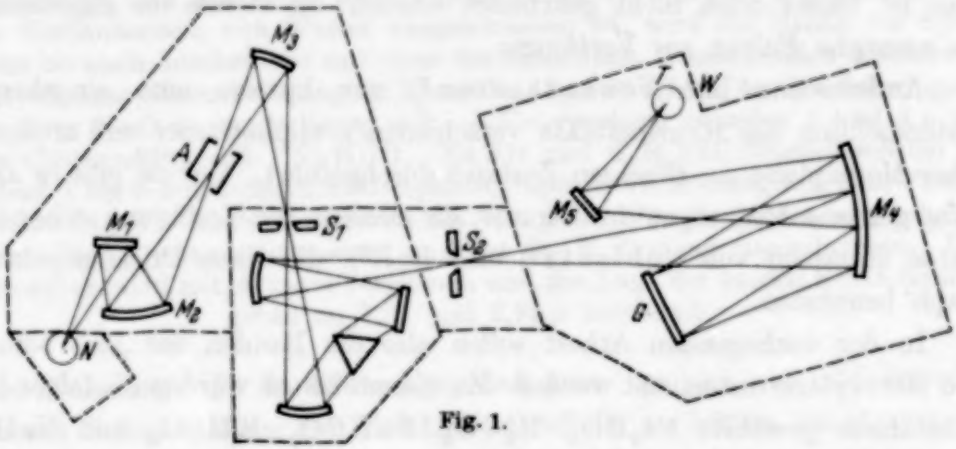


Fig. 1.

Der zweite Spalt S_2 des Monochromators bildet den Kollimatorspalt des Gitterspektrographen, der den dritten Teil in der Skizze bildet und nach der Anordnung von Sleator[1]) und Imes[2]) montiert ist. M_4 ist der Konkavspiegel langer Brennweite, der sowohl als Kollimator als auch als Fernrohrspiegel dient. Der letzte, ebene Spiegel M_5 bringt den Brennpunkt in eine passende Lage für die Thermosäule T. Das Gitter G befindet sich auf einem Goniometertisch, an dem sich 10 Sekunden mit der Noniusteilung ablesen lassen.

Da die Trommel des Monochromators in Wellenlängen eingeteilt ist, kann man annehmen, daß man die Wellenlänge irgendeiner monochromatischen Strahlung direkt erhält, wenn man nur das Prisma für irgend eine bekannte Strahlung in die Stellung geringster Ablenkung bringt. Hierzu wurden die grüne und die gelbe Quecksilberlinie benutzt.

Die Empfangsvorrichtung. Als Empfangsgerät wurde eine Thermosäule in Verbindung mit einem Paschenschen Galvanometer verwendet. Es

[1]) W. W. Sleator, Astrophys. Journ. **48**, 125, 1918.
[2]) E. S. Imes, ebenda **50**, 251, 1919.

wurde eine Hilgersche Wismut-Silber-Thermosäule benutzt. Sie hat vorn einen symmetrischen Spalt und hinten ein Okular. Dies dient gemeinsam mit einem an die Stelle der Säule gebrachten Fadenkreuz zur visuellen Eichung. Das Paschengalvanometer hat einen Widerstand von 13,56 Ohm und gibt bei einem Skalenabstand von 1 m einen Ausschlag von 16000 mm pro Mikroampere. Die Schwingungsdauer ergab sich zu 6,4 sec und sie läßt sich leicht vermittelst der Feldmagneten steigern, wodurch die Empfindlichkeit größer wird. Bei derartig hoher Empfindlichkeit ist das Galvanometer gegen Störungen von außen sehr empfindlich, und um es so weitgehend wie möglich vor mechanischen Erschütterungen zu schützen, wurde es auf eine Zementsäule montiert, die vom Boden aus mit einem Fundament von etwa 9 Fuß errichtet war. Unter dem Fundament befinden sich Stoßdämpfer, die aus zwei Bleiplatten über fünf Kautschukplatten bestehen. Der ringförmige Raum um die Säule ist mit Sand ausgefüllt. Um elektrische Störungen der Verbindungsdrähte auszuschalten, wurden sie in geerdete Kupfer-Zinkröhren verlegt. Selbst bei dieser Anordnung vibriert das Galvanometer noch bei äußeren mechanischen Störungen, wenn z. B. schwere Fahrzeuge in der Nähe vorüberfahren. Die endgültigen Messungen wurden daher nur in den stillen Nachtstunden ausgeführt.

Abschirmung des Apparates. Die verschiedenen Teile des Apparates so wie sie oben beschrieben wurden, sind durch getrennte Kästen geschützt, die in Fig. 1 als gestrichelte Linien wiedergegeben sind. Der Nernststift befindet sich mit seinem Asbestgehäuse außerhalb des Raumes mit den Absorptionsgefäßen und den Kondensatorspiegeln. Vom Monochromator ragen der Austrittsspalt und die Wellenlängentrommel heraus. Auch sind Verschlüsse für die Spaltöffnungen vorgesehen, damit nicht das Steinsalzprisma durch feuchten Luftzug korrodiert wird. Der Kasten, der den Gitterspektrograph und die Thermosäule enthält, ist mit Asbest belegt. Die freien Räume sind alle mit Watte ausgestopft, um innen Temperaturkonstanz zu gewährleisten. Der Gitterteilkreis ragt durch eine spaltförmige Öffnung aus dem Kasten heraus und läßt sich sehr bequem von außen handhaben. Die beiden Spektrographen sind durch einen kleineren Kasten verbunden, der den Spalt S_2 enthält, wodurch erreicht ist, daß dieser Spalt leicht unabhängig justiert werden kann.

Absorptionsgefäß. Da die untersuchten Substanzen alle fest oder flüssig sind, ist der Absorptionsraum so angeordnet, daß er die Steinsalz- und Glimmerplatten vertikal hält. Feste Körper werden nach der von Taylor[1])

[1]) A. M. Taylor, Molecular Spectra and Molecular Structure, Faraday Soc. Discussions 1929, S. 856 ff.

angegebenen Methode untersucht. Eine Steinsalzplatte wird geschliffen und poliert und auf ihre eine Seite wird die gepulverte Substanz in dünner Schicht aufgeklebt. Da die zur Verfügung stehenden Steinsalzplatten alle hygroskopisch waren, wurde in den Raum *A* eine elektrische Heizvorrichtung eingebaut; dieser Raum besteht aus einem 10 cm langen und 10 cm breiten Metallkasten mit offenen Fenstern. Eine kleine vorsichtig isolierte Widerstandsspule dient als Heizung des Kastens und unterhält eine Temperatur, die um fast 3° höher ist als die Zimmertemperatur. Eine ähnliche Vorsichtsmaßregel wurde getroffen, um das Monochromatorprisma trocken zu halten. Außerdem wurden in allen Kästen Trockenmittel verwendet, um die allgemeine Atmosphäre wasserfrei zu halten.

Eichung des Prismenspektrographen. Die Aufstellung des Prismenspektrographen wurde schon in einem vorangehenden Abschnitt beschrieben und es bleibt nur noch übrig, die Ablesungen an der Trommel zu prüfen, ehe ein Vorversuch unternommen wird. Das sichtbare Gebiet bietet keine Schwierigkeiten bei der Eichung. Die grüne und die gelbe Quecksilberlinie werden durch das Okular anvisiert und ihre Wellenlängen mit den Ablesungen auf der Trommel verglichen. Um die spektrale Verteilung längs des Spaltes S_2 (vgl. Fig. 1) im Ultrarot kennenzulernen, müssen die Energiekurven für einzelne Trommelstellungen bekannt sein. Diese Kurven wurden mit Hilfe des Gitters aufgenommen. Tabelle 1 gibt ihre Grenzwerte, jenseits deren die Intensität abzufallen beginnt.

Tabelle 1.

Wellenlängengebiet im Spalt S_2 des Monochromators.

Breite des Spaltes S_2 und des Thermosäulenspaltes 0,25 mm.

Wellenlänge der Trommel in μ	Wellenlänge des Gitters in μ
1,5	1,568
	1,936
2,0	2,027
	2,395
3,0	2,944
	3,309
3,5	3,309
	3,674
4,0	3,674
	4,037

Vorversuch. Für die Voruntersuchung wurde bei den festen Körpern das Gebiet von 5 bis 12 μ mit dem Prismenspektrograph abgesucht. Hierfür braucht man praktisch keine Abänderung des optischen Systems. Nur

das Gitter wird einfach gedreht und in seine Lage des Spektrums nullter Ordnung gebracht. Für jede Trommelstellung werden fünf oder sechs Ablesungen der Galvanometerausschläge durch wechselweises Schließen und Öffnen des Spaltverschlusses bei S_1 (Fig. 1) gemacht. Die Ablesungen werden abwechselnd mit und ohne Substanz im Strahlengang vorgenommen. Ein Stück der Steinsalzplatte ist frei von dem zu untersuchenden Pulver, um für den Versuch ohne Substanz den Luftweg zu kompensieren. Diese Methode hat vor der von Taylor[1]) verwandten, der eine besondere Platte benutzte, den Vorzug, daß keine Schwierigkeiten durch Verschiedenheiten der Platten und durch mangelndes Parallelstehen der Platten entstehen können.

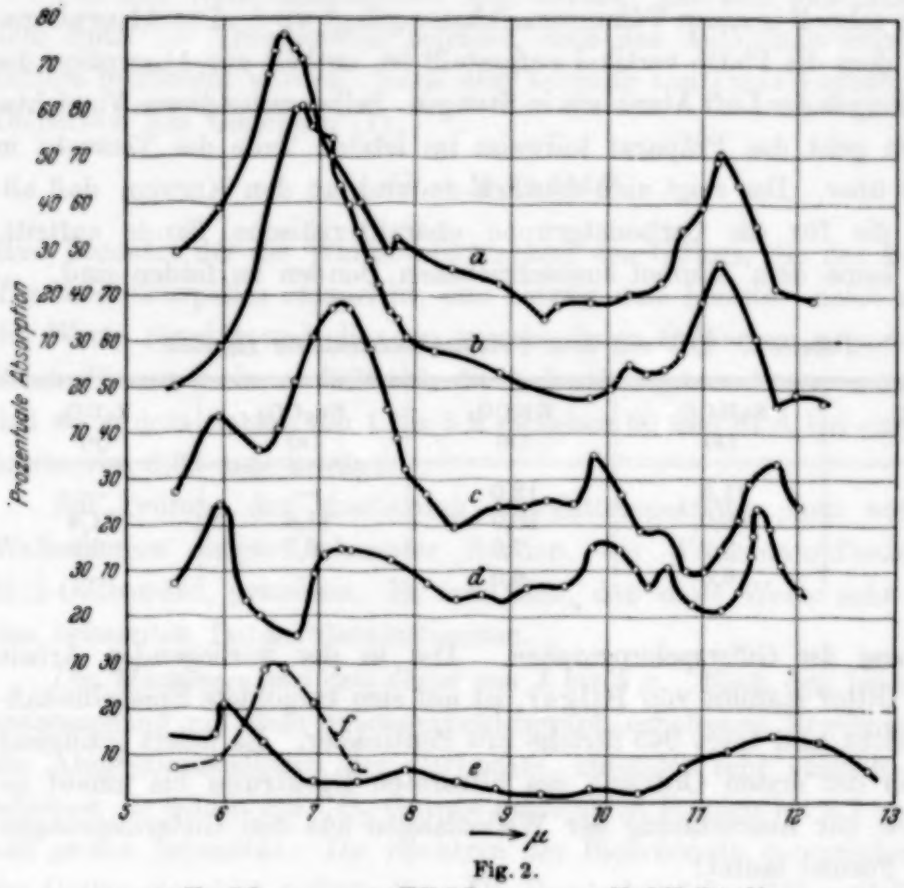


Fig. 2.

a: Na_2CO_3. c: $KHCO_3$. e: NaOH (frisch).
b: K_2CO_3. d: $NaHCO_3$. f: NaOH (CO_2 absorbiert).

Die Kurven der Fig. 2 zeigen den allgemeinen Verlauf der Absorptionsspektren, und Tabelle 2 gibt die Wellenlängen der Banden, die wir an den festen Körpern zwischen 5 und 12 μ gefunden haben. Das Gebiet von

[1]) A. M. Taylor, l. c.

1 bis 5 μ ist nicht wiedergegeben, weil aus Tabelle 1 hervorgeht, daß das von Spalt S_2 aufgenommene Wellenlängenbereich in diesem Gebiet groß genug ist, um Fehler in der Festlegung der Banden entstehen zu lassen. Dies kommt daher, daß die Teilung der Wellenlängenskale auf der Trommel, die dem Steinsalzprisma entspricht, in diesem Gebiet viel enger ist, als in dem zwischen 5 und 12 μ. Zur genauen Untersuchung wurde daher in dem Gebiet von 1 bis 5 μ der Gitterspektrograph benutzt.

Das Handhaben von Ätznatron an der Luft bereitet Schwierigkeiten, weil es schnell unter Abgabe von Wasser in Carbonat übergeht. Es wird daher in Alkohol gelöst, der durch wiederholte Destillation wasserfrei gemacht ist. Die Lösung wird dann auf eine Platte gebracht, die zum Trocknen schnell in einen Vakuumexsikkator gelegt wird. Das Absorptionsgefäß, in dem die Platte vertikal aufgestellt ist, enthält zur Absorption des Kohlendioxyds der Luft Ätznatron in Stangen. Selbst unter diesen Vorsichtsmaßregeln geht das Präparat teilweise im letzten Teile des Versuchs in Carbonat über. Das zeigt sich deutlich dadurch an den Kurven, daß allmählich die für die Carbonatgruppe charakteristische Bande auftritt, während keine dem Alkohol zugeschriebenen Banden zu finden sind.

Tabelle 2. Die mit dem Prisma beobachteten Banden.

NaOH (μ)	$NaHCO_3$ (μ)	$KHCO_3$ (μ)	Na_2CO_3 (μ)	K_2CO_3 (μ)
11,8	11,8	12,0	—	—
—	10,0	10,0	11,4	11,4
—	7,2	7,3	6,7	6,9
6,1	6,0	6,0	—	—

Eichung des Gitterspektrographen. Das in der vorliegenden Arbeit benutzte Gitter stammt von Hilger, ist auf eine vergoldete Spiegelmetallfläche geeicht und trägt 945 Striche pro Zentimeter. Es liefert genügend Energie in der ersten Ordnung des ultraroten Spektrums bis hinauf zu 4,9 μ. Die zur Ausrechnung der Wellenlängen aus den Gittermessungen benutzte Formel lautet:

$$\lambda = K \sin \Theta, \tag{1}$$

wo Θ der Winkel zwischen Spektrum nullter Ordnung und der benutzten Ordnung des Spektrums ist.

Die Spektrographenkonstante K wird auf zwei Wegen ermittelt: 1. durch direkte Eichung mit der grünen Quecksilberlinie und 2. aus dem Gitterstand. Die Eichung durch die Quecksilberlinie liefert einen mittleren

Wert von 211 524 Å für K. Die andere Methode folgt aus der von Sleator[1]) benutzten Gleichung, nämlich

$$K = 2g \cos \frac{\Phi}{2}, \tag{2}$$

wo der Winkel Φ in der benutzten Anordnung etwa 2^0 bis $40'$ beträgt, und daher als sehr klein angesehen werden kann. Hieraus ergibt sich für K der Wert

$$K = 211\,582 \text{ Å}. \tag{3}$$

Der Unterschied zwischen den beiden K-Werten berührt die Ultrarotmessungen nicht ernstlich.

Um das Wellenlängengebiet festzustellen, das sich gleichzeitig über dem Spalt der Thermosäule befindet, muß das Auflösungsvermögen des Gitters betrachtet werden. Nach dem Vorgang von Imes[2]) erhält man die Dispersion aus Gleichung (1),

$$d\lambda = K \cos \Theta d\Theta. \tag{4}$$

Hier bedeutet $d\Theta$ die Winkelverschiebung des Gitters, die der Breite des Thermosäulenspaltes entspricht, und beträgt eine Minute. Setzt man nun die Werte für $d\Theta$ und die den verschiedenen Θ-Werten entsprechenden Werte für $\cos \Theta$ ein, so läßt sich die Aufspaltung berechnen; es zeigt sich, daß sie in dem Gebiet von 1 bis 5 μ zwischen 60 und 61 Å bei einer Spaltbreite von 0,25 mm beträgt.

Zur Prüfung der Montierung des Gitterspektrographen werden die Wellenlängen einiger bekannter Banden, wie Wasserdampfbanden und HCl-Gasbanden, gemessen. Es fand sich, daß diese Werte sehr gut mit den bekannten Daten übereinstimmen.

Die Messungen mit dem Gitter von 1 bis 5 μ. Nach den bei der Voruntersuchung mit dem Prismenspektrograph erhaltenen Ergebnissen sind die Absorptionsspektren der Carbonate einander sehr ähnlich und erscheinen die beiden zur CO_3-Gruppe gehörenden Banden bei 6,7 und 11,4 μ mit großer Intensität. Die Spektren der Bicarbonate entsprechen denen der Carbonate nicht vollständig. Die Bande bei 6,0 μ fällt auffallend mit der des Wassers in diesem Gebiet zusammen, und man ist natürlich geneigt, das Gebiet bei 3,0 μ auf der Suche nach einer weiteren bekannten Bande des Wassers zu studieren. Dies Gebiet wurde mit dem Gitterspektrograph bearbeitet und die in Fig. 3 gezeichneten Kurven zeigen die Absorptions-

[1]) W. W. Sleator, l. c.
[2]) E. S. Imes, l. c.

spektren von $NaHCO_3$ und NaOH. Die Wellenlängen der Banden sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

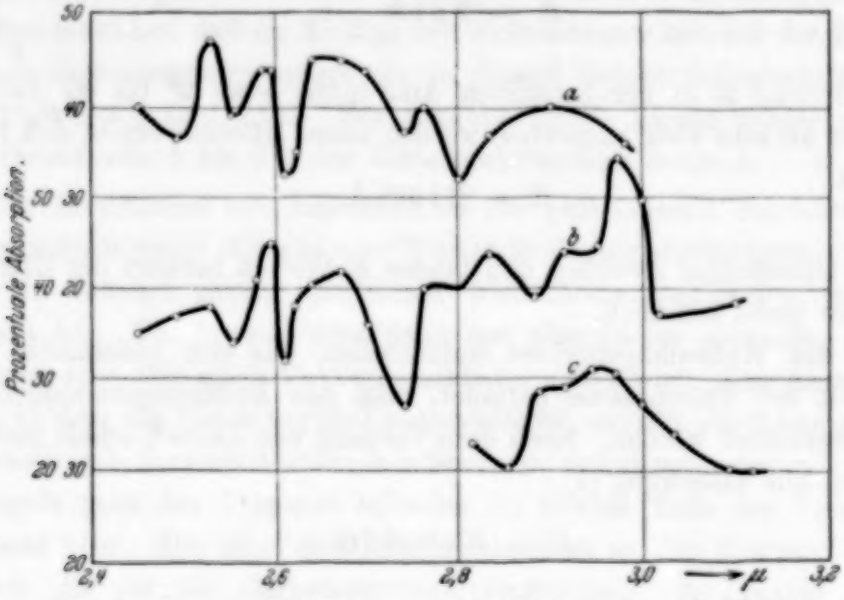


Fig. 3. *a*: Na_2CO_3. *b*: $NaHCO_3$. *c*: NaOH.

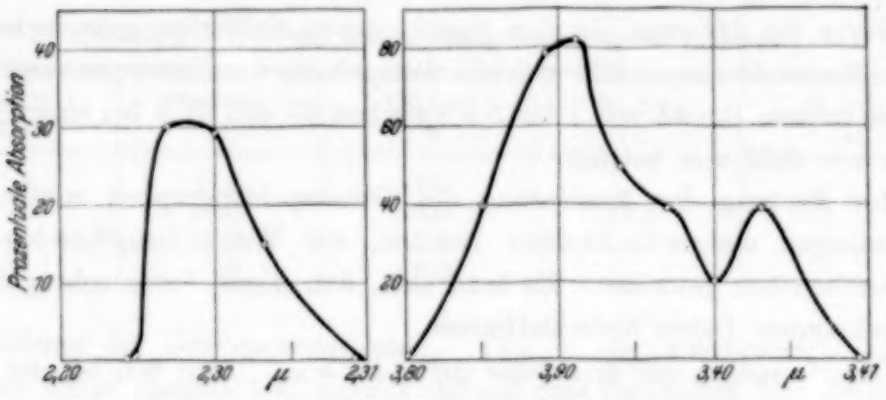


Fig. 4. Äthylmercaptan.

Tabelle 3. Gebiet von 1 bis 5 μ mit dem Gitter.

Na_2CO_3 (μ)	$NaHCO_3$ (μ)	NaOH (μ)	C_2H_5SH (μ)
—	—	—	3,92
—	2,97	2,94	—
2,90	2,91	—	—
—	2,83	—	—
2,76	2,76	—	—
2,67	2,67	—	—
2,59	2,59	—	—
2,53	2,52	—	—
—	—	—	2,27

Das Mercaptan wurde in dem Gebiet von 2 bis 4 μ als Flüssigkeit untersucht. Das Absorptionsgefäß ist aus Glimmerplatten hergestellt. Zwei gleiche Löcher sind in eine etwa 0,5 mm dicke Platte geschnitten, die beide auf jeder Seite mit dünnen Glimmerstücken bedeckt werden. Der eine so entstandene Hohlraum wird mit der Flüssigkeit gefüllt, während der andere leer bleibt und zur Kompensation dient. Zuweilen wird noch ein drittes Gefäß hergestellt und mit dem entsprechenden Alkohol zum direkten Vergleich mit dem Mercaptan gefüllt. Dieses zeigt zwei Banden bei 2,2728 und 3,9162 μ. Die Kurven gibt Fig. 4 wieder.

Diskussion. Angesichts der Schaeferschen Untersuchungen [1]) an den Carbonaten können wir die beiden Banden bei 6,7 und 11,4 μ leicht den beiden Grundschwingungen der CO_3-Gruppe im Na_2CO_3 und K_2CO_3 zuschreiben. Wir müssen jedoch daran erinnern, daß wir bei dieser Untersuchung entwässerte Pulver benutzt haben, was auch dadurch bestätigt wird, daß die Wasserbanden bei 6,0 und 3,0 μ fehlen. Trotzdem stimmen unsere Messungen der Bandenlage gut mit denen von Schaefer überein, der mit kristallwasserhaltigen Kristallen der verschiedenen Carbonate gearbeitet hat. Somit zeigt sich, daß das Vorhandensein des Wassermoleküls im Kristall keinen merklichen Einfluß auf die Lage der CO_3-Banden hat.

Auf den ersten Blick erscheint es wahrscheinlich, daß bei den Bicarbonaten und beim Ätznatron die Banden bei 6,0 und 2,94 μ auf das Vorhandensein von Wasser zurückzuführen sind. Diese Möglichkeit ist aber deswegen ausgeschlossen, weil die stärker hygroskopischen Carbonate, wie wir oben gesehen haben, diese Banden nicht zeigen. Überdies ergibt sich für die Grundschwingungsfrequenz im Normalzustand des zweiatomigen O—H-Moleküls aus seinen Elektronensprungbanden ungefähr 3570 cm^{-1}, was 2,81 μ entspricht. Man kann also mit einiger Berechtigung annehmen, daß die Bande bei 2,94 μ mit der O—H-Bindung dieser Moleküle zusammenhängt. Die andere Bande bei 6,0 μ läßt sich auch erklären, und zwar als erste Oberschwingung der starken Bande bei 11,8 μ, die nur in den entwässerten Bicarbonaten und dem entwässerten Ätznatron auftritt. Die Grundlage einer solchen Annahme wird aus den folgenden Betrachtungen klar.

Zunächst könnte man zu der Annahme gelangen, daß die Bande bei 11,8 μ der der CO_3-Gruppe zugeordneten bei 11,4 μ in den Carbonaten entspricht. Da aber diese Bande auch im entwässerten Ätznatron auftritt, das keine CO_3-Gruppe enthält, fällt diese Möglichkeit fort. Man kann

[1]) Cl. Schaefer, C. Bormuth u. F. Matossi, l. c.

daher mit gutem Grund annehmen, daß die Bande bei 11,8 μ der Na O-Bindung in den Molekülen angehört, und die entsprechende Frequenz 847 cm^{-1} hat fast dieselbe Größenordnung, wie die Grundschwingungsfrequenz des zweiatomigen Oxyds MgO[1]). Man kann also die Bande bei 6,0 μ als ihre erste Oberschwingung betrachten. Interessant ist auch die Feststellung, daß die Intensität dieser Bande im Ätznatron mit fortschreitender Absorption von CO_2 aus der Luft immer geringer wird, so, daß die Bande schließlich, wenn es ganz in Carbonat übergegangen ist, vollständig verschwunden ist. Auf der anderen Seite wird das Wasser, das bei diesem Absorptionsvorgang entsteht, durch die Trockenvorrichtung des Gefäßes sofort entzogen.

Ein ähnliches Verhalten der S—H-Schwingungen wird deutlich, wenn man das dreiatomige Molekül H_2S betrachtet. Eine neue Arbeit von Nielsen und Barker[2]) über H_2S berichtet von dem Auftreten zweier Banden bei 2,6 und 3,7 μ, von denen keine mit den im Mercaptan bei 2,27 und 3,92 μ beobachteten zusammenfällt. Bell[3]) hat verschiedene Mercaptane mit den entsprechenden Sulfiden verglichen und gezeigt, daß die Bande bei 3,90 μ für die Mercaptane allein charakteristisch ist. Bei den vorliegenden Messungen am Gitter haben sich flache Absorptionsmaxima bei 2,27 und 3,92 μ gezeigt. Vergleicht man das aber mit dem entsprechenden Äthylalkohol, so findet man bei diesem keine Banden in den Gebieten, in denen man C—H-Schwingungen vermuten sollte. Die Bande bei 3,92 μ stützt ganz gut die beim Ramaneffekt der Mercaptane von Venkatasaran[4]) bei 3,88 μ gefundene. Ellis[5]) hat verhältnismäßig leichter als bei den Alkylmercaptanen eine Absorptionsbande bei 2,0 μ bei Thiophenol- und Benzylmercaptan gefunden. Er deutet die Bande als die erste Oberschwingung der bei 3,92 μ liegenden Grundschwingung. In unserer Untersuchung hat sich allerdings außer der Bande bei 2,27 μ keine Bande bei 2,0 μ gezeigt.

[1]) P. N. Ghosh, P. C. Mahanti u. B. C. Mukherjee, Phys. Rev. **35**, 1491, 1930.
[2]) H. H. Nielsen u. E. F. Barker, Phys. Rev. **37**, 727, 1931.
[3]) F. K. Bell, l. c.
[4]) S. Venkatasaran, l. c.
[5]) J. W. Ellis, Phys. Rev. **31**, 916, 1928.

Die Herkunft der trägen Masse.

Von **Ernst Reichenbächer** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 27. August 1931.)

Durch Vergleich der von dem Verfasser früher abgeleiteten Wellengleichung mit der speziell-relativistischen nach Schrödinger-Gordon ergibt sich, daß das sogenannte Massenglied in dieser durch Mittelung über eine Strecke von der Größe der zu dieser Masse gehörigen Wellenlänge herauskommt. Während daher für das makroskopische Geschehen die bei der Mittelung auftretenden Fehler sich schon für jeden Einzelvorgang so gut wie ausgleichen, ist das für atomare Abmessungen nur bei Zusammenfassung vieler Einzelvorgänge der Fall. Daher gelten die Naturgesetze mit hinreichender Schärfe nur im Großen und haben für das Kleine nur statistischen Wert.

In verschiedenen in der ZS. f. Phys. erschienenen Arbeiten[1]) hatte ich eine wellenmechanische Zweikomponententheorie hergeleitet, die von dem Gesichtspunkt ausging, daß es zur Ableitung der üblichen Differentialgleichung zweiter Ordnung für eine Wellenfunktion nur zweier solcher Gleichungen erster Ordnung bedürfen müsse, statt daß man wie Dirac vier solcher Gleichungen voraussetzt. Vorher hatte schon H. Weyl das gleiche Ziel erstrebt[2]). Man hat ihm und mir vorgehalten, daß diese Zweikomponententheorien die Wirklichkeit nicht erfassen könnten, weil in den aus ihnen hergeleiteten Gleichungen kein Glied auftritt, das der trägen Masse entspricht. Da andererseits für die Zweizahl der Gleichungen und Wellenfunktionen tiefliegende mathematische Gründe sprechen, scheint es erwünscht, daß diese Unzulänglichkeit behoben werde.

Zu diesem Zwecke gehe ich von der von mir in II, S. 506 unter Nr. 49 abgeleiteten Doppelgleichung für die beiden Wellenfunktionen $\psi_\pm$ aus:

$$\left[\text{Div Grad} + \frac{1}{2}(f^\varkappa \pm q^\varkappa)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \frac{1}{4}\,\text{Div}\,(f \pm q) + \frac{1}{16}(f \pm q)^2 \mp \frac{i}{4}(f_{14} + f_{23}) + A\right](\psi_\pm) = 0, \qquad (1)$$

in der f das elektromagnetische Potential in einem Maße bedeutet, daß es gleich dem $-8\pi ie/hc$-fachen des üblichen φ ist; q ist die in meiner Theorie auftretende Aufspaltung dieses Potentials, f_{14} und f_{23} die entsprechenden Komponenten des elektromagnetischen Feldes in einem lokalen System, und A ein vom Schwerefeld herrührendes Glied, das für unseren Zweck nicht in Betracht kommt, da es außerhalb dieses Feldes verschwindet.

[1]) ZS. f. Phys. **58**, 402, 1929 (I); **61**, 490, 1930 (II); **62**, 412, 1930 (III); **65**, 564, 1930 (IV).

[2]) H. Weyl, Elektron und Gravitation I, ZS. f. Phys. **56**, 330, 1929.

Die Gleichung (1) unterscheidet sich von der üblichen speziell-relativistischen Wellengleichung:

$$\left[\Box - \frac{4\pi i e}{h c}\varphi^{\varkappa}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}} - \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2}\varphi^2 - \frac{4\pi^2\mu^2 c^2}{h^2}\right](\psi) = 0 \qquad (2)$$

in drei wesentlichen Punkten: 1. tritt in ihr das Spinglied auf: $\mp\frac{i}{4}(f_{14}+f_{23})$. 2. enthält sie die Aufspaltung $\pm q$ des Potentials, und 3. fehlt ihr das Massenglied $-4\pi^2\mu^2 c^2/h^2$. So erwünscht das Spinglied ist, so seltsam muten die beiden letzten Unterschiede an.

Es liegt nun nahe zu vermuten, daß die Aufspaltung $\pm q$ gewissermaßen der Ersatz des Massengliedes ist und daß man durch Umformung der Gleichung (1) zu (2) gelangen müsse. Das ist in der Tat möglich, aber auf einem außergewöhnlichen Wege, der mir recht aufschlußreich zu sein scheint.

Wie ich in III. gezeigt habe, entspricht einer Multiplikation von ψ_+ mit e^{β} eine Verkleinerung von q um $-4\,.\,\mathrm{Grad}\,\beta$ und daher eine Multiplikation von ψ_- mit $e^{-\beta}$. Man könnte also die Aufspaltung q ganz zum Wegfall bringen, wenn man dies $\beta = {}^1/_4\int q_{\varkappa}\,dx^{\varkappa}$ setzt. Formell läßt sich daher statt (1) schreiben:

$$\left[\mathrm{Div\,Grad} + \frac{1}{2}f^{\varkappa}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}} + \frac{1}{4}\mathrm{Div}\,f + \frac{1}{16}f^2 \mp \frac{i}{4}(f_{14}+f_{23}) + A\right]\left(\psi_{\pm}e^{\pm\frac{1}{4}\int q_{\varkappa}\,dx^{\varkappa}}\right) = 0. \qquad (3)$$

Nun ist aber die Form ${}^1/_4 q_{\varkappa}\,dx^{\varkappa}$ im allgemeinen nicht integrabel, so daß diese Umformung nichts zu nützen scheint. Man kann ihr aber dadurch einen Sinn verleihen, daß man die Nichtintegrabilität gewissermaßen glättet, indem man sich daran hält, daß auch die Weylsche Form $\varphi_{\varkappa}dx^{\varkappa}$ (die im zentralsymmetrischen Fall sich als im wesentlichen proportional mit $q_{\varkappa}dx^{\varkappa}$ erweist) eine ähnliche Nichtintegrabilität aufweist, die sich aufhebt, wenn das Integral für gewisse Perioden λ genommen wird; daher besteht die Glättung in dem Ersatz von ${}^1/_4\int q_{\varkappa}dx^{\varkappa}$ durch $2\pi i s/\lambda$. Vermehrt sich also der Integrationsweg s um ganze Vielfache von λ, so nimmt die Exponentialfunktion denselben Wert wieder an. Man ersetze daher (3) durch

$$\left[\mathrm{Div\,Grad} + \frac{1}{2}f^{\varkappa}\frac{\partial}{\partial x^{\varkappa}} + \frac{1}{4}\mathrm{Div}\,f + \frac{1}{16}f^2 \mp \frac{i}{4}(f_{14}+f_{23}) + A\right]\left(\psi_{\pm}e^{\pm\frac{2\pi i s}{\lambda}}\right) = 0. \qquad (4)$$

Diese Gleichung behandelt man nun rückwärts, indem man den Faktor bei $\psi_{\pm}$ wieder beseitigt und statt seiner neue Aufspaltungsgrößen

$$q' = 8\pi i/\lambda \,.\, \text{Grad}\, s$$

einführt, wobei $\partial s/\partial x^\varkappa$ durch $g_{\varkappa\tau}\, dx^\tau/ds$ zu ersetzen ist. Daher erhält man:

$$\Big[\text{Div Grad} + \frac{1}{2}\Big(f^\varkappa \pm \frac{8\pi i}{\lambda}\frac{dx^\varkappa}{ds}\Big)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \frac{1}{4}\,\text{Div}\Big(f \pm \frac{8\pi i}{\lambda}\frac{dx}{ds}\Big)$$
$$+ \frac{1}{16}\Big(f^2 \pm \frac{16\pi i}{\lambda} f_\varkappa \frac{dx^\varkappa}{ds} - \frac{64\pi^2 g_{\varkappa\tau}\, dx^\varkappa dx^\tau}{\lambda^2\ \ ds^2}\Big) \mp \frac{i}{4}(f_{14}+f_{23}) + A\Big](\psi_\pm) = 0, \quad (5)$$

wofür man auch schreiben kann:

$$\Big[\text{Div Grad} + \frac{1}{2} f^\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} \pm \frac{4\pi i}{\lambda}\frac{d}{ds} + \frac{1}{4}\,\text{Div}\Big(f \pm \frac{8\pi i}{\lambda}\frac{dx}{ds}\Big)$$
$$+ \frac{1}{16}\Big(f^2 \pm \frac{16\pi i}{\lambda} f_\varkappa \frac{dx^\varkappa}{ds} - \frac{64\pi^2}{\lambda^2}\Big) \mp \frac{i}{4}(f_{14}+f_{23}) + A\Big](\psi_\pm) = 0. \quad (6)$$

Für eine ganze Zahl von Perioden vernichtet sich das Integral von $4d\psi$ und $\psi \int f_\varkappa dx^\varkappa$; ebenso kann $\text{Div}\,(dx/ds)$ wie $\text{Div}\, f = 0$ gesetzt werden: so wird

$$\Big[\text{Div Grad} + \frac{1}{2} f^\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \frac{1}{16} f^2 - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \mp \frac{i}{4}(f_{14}+f_{23}) + A\Big](\psi_\pm) = 0, \quad (7)$$

was für die Abwesenheit eines Gravitationsfeldes in (2) übergeht, wenn man dieser Gleichung das Spinglied hinzufügt und die Periode $\lambda = h/c\mu$ setzt, was der zur Masse μ gehörenden Strahlung entspricht.

So ergibt sich die übliche Wellengleichung — mit Spin — durch Ausglättung der allgemein relativistischen Gleichung (1) über eine Raumzeitstrecke, die sich gleich der Wellenlänge λ der der Masse μ entsprechenden Strahlung ergibt. Danach kann es nicht mehr wunderbar erscheinen, daß sie und damit die uns vertrauten Naturgesetze nur in Abmessungen zutreffen, die groß gegen λ sind. Für ein Elektron hat λ räumlich die Größe $2{,}4 \,.\, 10^{-10}$ cm, zeitlich $0{,}8 \,.\, 10^{-20}$ sec, für ein Proton $1{,}3 \,.\, 10^{-13}$ cm oder $0{,}43 \,.\, 10^{-23}$ sec.

Innerhalb dieser Grenzen muß also die Gleichung (2) auch mit Einschluß des Spingliedes für ein einzelnes Elementarteilchen ihre Gültigkeit verlieren, behält aber statistischen Wert, da bei vielen gleichartigen Ereignissen sich die Fehler wieder ausgleichen.

So betrachtet, erscheint die träge Masse der Elementarteilchen als Folge eines an ihnen sich vollziehenden Schwingungsvorgangs, oder das Elementarteilchen wird ersetzt durch eine Elementarschwingung. Weshalb sich diese aber gerade in dem oben genannten Tempo — oder besser in

den beiden genannten Zeitmaßen, die jedes mit einem bestimmten Ladungsvorzeichen verbunden sind — vollzieht, kann erst auf Grund einer umfassenden Theorie der Materie, Elektrizität und Schwere erkannt werden: ich hoffe, eine solche in Verfolg des von mir in IV. aufgestellten Programms durchführen zu können. Jetzt kam es mir nur darauf an, die scheinbare Unverträglichkeit meiner Wellengleichung (1) mit der Schrödingerschen (2) zu beseitigen, um den Weg für diese Theorie frei zu machen; daß dabei einerseits die Erkenntnis der Natur der Massenträgheit und andererseits des statistischen Charakters der Weltgesetze um einen Schritt weiter zurück verfolgt werden konnte, begrüße ich als angenehme Beigaben.

Bemerkung über die Hochfrequenzpermeabilität von Eisen und Nickel.

Von **M. J. O. Strutt** in Eindhoven.

(Eingegangen am 14. September 1931.)

In einem Aufsatz schreibt N. N. Malov[1]) folgendes:

„In der Arbeit von Strutt[2]) findet sich eine unverständliche Stelle. Bei Messungen von zwei Mustern desselben Eisendrahtes gibt der Verfasser folgende Zahlen an:

Tabelle 1 Stromstärke 36,0 mA, $\mu = 130—140$.
„ 3 „ 36,2 „ $\mu = 80—90$.

Der Verfasser ignoriert den Unterschied, welcher etwa 50% beträgt. Es ist unmöglich, diesen Unterschied dem Einfluß der Feldstärke zuzuschreiben, vielmehr blieb diese fast unveränderlich; dabei erwähnt der Verfasser keine anderen Faktoren."

Ich möchte hierzu feststellen, daß Tabelle 1 bei mir Messungen mit dem Thermokreuz F 60/4, Tabelle 3 dagegen mit dem Kreuz F 60/6 enthält, wie deutlich in meinem Aufsatz angegeben. Daß bei verschiedenen Kreuzen aus gleichem Draht ungleiche *Absolutwerte* der Permeabilität herauskommen können, ist mir nicht entgangen, wie aus S. 642 meiner Arbeit hervorgeht, wo Herr Malov die „anderen Faktoren" hätte nachlesen können. Ich zitiere aus meiner veröffentlichten Arbeit:

„Außer der oben erwähnten, beim Vakuumpumpen erfolgten Erwärmung auf 400 bzw. 100° C wurden die Metalle nicht vorbehandelt. Allerdings werden bei dieser Erhitzung nicht alle Thermokreuze genau gleich behandelt sein. Auch die mechanische Spannung der Hitzdrähte wird von einem Kreuz zum anderen etwas gewechselt haben. Die Drahtoberflächen können hierbei verschiedenen Gehalt an Kohlenstoff usw. bekommen haben, während die Kristallstruktur (im allgemeinen grob) nicht bei allen Drähten gleich sein wird. Der spezifische Gleichstromwiderstand der Drähte war auch ungleich (vgl. unten). Diesen Unterschieden schreiben wir es zu, daß die *Absolutwerte* der Permeabilität bei verschiedenen Thermokreuzen aus gleichem Material nicht gleich sind. Bekanntlich können sie

[1]) ZS. f. Phys. **71**, 30. 1931.
[2]) Ebenda **68**, 632. 1931.

den *statischen* Permeabilitätswert auch stark beeinflussen. Auf den *Frequenzgang* der Permeabilität üben diese Unterschiede, wie wir zeigen werden, *keinen* auffallenden Einfluß aus."

Malov findet wieder, wie andere Mitarbeiter Arkadiews, eine Anomalie im Frequenzgang von μ bei Nickel. Aus meinen veröffentlichten und aus späteren Messungen sowie aus mehreren Briefen über teilweise unveröffentlichte Ergebnisse anderer Forscher bin ich jetzt noch viel mehr als bei Publikation meiner erwähnten Arbeit geneigt, *alle* gemessenen Anomalien des Frequenzganges der Permeabilität von Eisen und Nickel zwischen 10^6 und 10^8 Hertz restlos *Meßfehlern* zuzuschreiben.

Ich möchte diese Gelegenheit dazu benutzen, auf Arbeiten G. R. Waits[1]) hinzuweisen, der die Permeabilität von Eisen um 100 m herum maß, ohne irgendeine Anomalie zu finden, im Einklang mit unserem Ergebnis. Die Arbeiten Waits waren mir früher leider entgangen. Auch auf die Arbeiten K. Kreielsheimers[2]) möchte ich hier hinweisen.

Eindhoven, 8. September 1931.

[1]) Phys. Rev. **29**, 566, 1927; **32**, 967, 1928.
[2]) ZS. f. Phys. **55**, 753, 1929; **71**, 260, 1931.

Das zweite Funkenspektrum der Kohle, C III.

Von **Bengt Edlén** in Upsala.

(Eingegangen am 17. September 1931.)

Auf Grund einer genauen Vermessung des Vakuumfunkenspektrums der Kohle im Gebiet 200 bis 6500 Å ist das Zweielektronenspektrum C III ausführlich analysiert worden. Dabei wurden 52 Singulettlinien und 46 Triplettgruppen im Termsystem eingeordnet. Besonders bemerkenswert ist die große Intensität der Kombinationen verschobener Terme. Es sind keine Interkombinationen beobachtet worden. Die Grenzen der beiden Systeme werden aus den *D*-Serien bestimmt. Hiernach ist die Ionisierungsspannung ($2\,^1S$) 47,652 Volt, und der metastabile Zustand $2\,^3P$ liegt 6,465 Volt über dem Grundterm.

Als Algot Ericson das reichliche mit dem Siegbahnschen Vakuumspektrographen erhaltene Wellenlängenmaterial zu ordnen begann, war in C III die richtige Deutung der Tripletts $2\,^3P - 3\,^3S$, $2\,^3P - 3\,^3D$, $3\,^3S - 3\,^3P$ und der PP'-Gruppe wie auch der Resonanzlinie des Singulettsystems, $2\,^1S - 2\,^1P$, schon von Bowen und Millikan[1]) gegeben. Außerdem teilten sie die sich später als irrtümlich erwiesenen Deutungen der Linien $3\,^3D - 4\,^3F$ und $2\,^1S - 2\,^3P$ mit.

Im Triplettsystem entdeckte Ericson die Serien $2\,^3P - n\,^3D$ ($n \to 8$) und $2\,^3P - n\,^3S$ ($n \to 6$) wie auch die anomale Serie $2p\,2p\,^3P - 2pnd\,^3D$ ($n = 3 - 5$), die alle ziemlich genau der Rydbergformel gehorchen. Es gelang ihm auch, die drei den Übergängen $2s\,2p\,^3P - 2p\,3p[^3S, ^3P, ^3D]$ entsprechenden Linien aufzufinden, obgleich die Ordnung zwischen den Termen nicht bewiesen werden konnte. Von den Singuletts fand Ericson $2\,^1S - 3\,^1P$, $2\,^1P - 3\,^1S$ und die Serie $2\,^1P - n\,^1D$ ($n = 3 - 5$). Es herrschten aber gewisse Zweifel an den Singuletts, weil die *D*-Serie mit der von Bowen und Millikan gedeuteten $2\,^1S - 2\,^3P$ unvereinbar erschien. Diese Ergebnisse lagen im Herbst 1929 vor, aber sie wurden als zu unvollständig angesehen, um publiziert zu werden. Die weitere Vervollständigung wurde durch die Krankheit und den äußerst bedauerlichen Tod Algot Ericsons im Frühjahr 1930 unterbrochen. Später wurde vom Verfasser die Analyse wieder aufgenommen und zum Abschluß gebracht.

Während der Vorbereitung dieser Mitteilung wurde von Bowen[2]) eine Analyse von C III publiziert, die an Ausführlichkeit der Ericsonschen ungefähr entspricht. Doch sind die beiden wichtigen Singuletterme $2p\,2p\,^1S$

[1]) I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 310, 1925.
[2]) I. S. Bowen, ebenda **38**, 128, 1931.

und $2p\,2p\,{}^1D$ wie auch die Tripletterme $2p\,3d\,{}^3P$ und $2p\,4d\,{}^3P$ hinzugefügt worden. Für einige Linien gibt Bowen eine von der vorliegenden Analyse abweichende Deutung an. Seine Mitteilung konnte aber keine Veränderung des hier dargelegten Termsystems veranlassen.

Die Messungen. Vorliegende Analyse gründet sich auf eine Vermessung des Vakuumfunkenspektrums der Kohle von dem extrem kurzwelligen Gebiet bis an die Grenze der gewöhnlichen panchromatischen Platten bei etwa 6500 Å. Als Elektroden wurden 6 mm dicke Stäbe aus Achesongraphit benutzt, die ohne besondere Reinigung ein sehr reines Kohlenspektrum gaben. Die erste Klassifizierung wurde mit Hilfe von Selbstinduktionsspulen vorgenommen. In dem langwelligen Gebiet bis λ 2100 wurde mit einem Quarzspektrographen, Hilger E I, gemessen. Die experimentellen Einzelheiten bei dieser Messung sind schon von Edlén und Stenman[1]) beschrieben worden. Für die kürzeren Wellenlängen wurde ein Vakuumspektrograph verwendet, der nach den Anweisungen des Verfassers in der Werkstatt des Instituts gebaut worden ist. Die Konstruktion ist mit besonderer Rücksicht auf Präzisionsmessungen und nach den Erfahrungen mit dem ersten von Prof. Siegbahn konstruierten Spektrographen vorgenommen. Die Wellenlängen ergaben sich bei einer Kontrollierung und Neubestimmung von Normallinien im extrem ultravioletten Spektrum der leichten Elemente. Apparat und Meßmethoden sind schon kurz beschrieben worden[2]). Die Genauigkeit wird für starke Linien auf 0,003 bis 0,005 Å und für schwächere, nur in der ersten Ordnung gemessene Linien auf 0,01 bis 0,03 Å geschätzt.

Die Termanalyse. Die Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der tiefsten nach der Hundschen Theorie zu erwartenden Terme eines Zweielektronenspektrums. Die höheren Terme werden leicht analog zu den dreiquantigen erhalten.

Tabelle 1.

Normale Terme	Verschobene Terme
$2s\,2s\ \ {}^1S$ —	
$2s\,2p\ \ {}^1P\ {}^3P$	$2p\,2p\ \ {}^1S$ — $\quad {}^1D$ — $\quad {}^3P$ —
$2s\,3s\ \ {}^1S\ {}^3S$	$2p\,3s\ \ {}^1P\quad {}^3P$
$2s\,3p\ \ {}^1P\ {}^3P$	$2p\,3p\ \ {}^1S\ {}^1P\ {}^1D\quad {}^3S\ {}^3P\ {}^3D$
$2s\,3d\ \ {}^1D\ {}^3D$	$2p\,3d\ \ {}^1P\ {}^1D\ {}^1F\quad {}^3P\ {}^3D\ {}^3F$

[1]) [1]) B. Edlén u. J. Stenman, ZS. f. Phys. **66**, 328, 1930.
[2]) J. Söderqvist u. B. Edlén, ebenda. **69**, 356, 1931.

Sämtliche in der Tabelle 1 aufgeführten Terme sind in C III wiedergefunden. Die letzte Spalte der Linientabellen enthält die aus dem Termsystem berechneten Frequenzen solcher Linien, die zur Bestimmung der Terme nicht gebraucht worden sind. Die Übereinstimmung gibt eine wertvolle Kontrolle der Meßgenauigkeit. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß in größtmöglicher Ausdehnung die langwelligen Linien zur Berechnung der Terme ausgenutzt sind. Die effektiven Quantenzahlen werden mit $R_c = 109732{,}2$ erhalten. Die verschobenen Terme werden dabei auf die Grenze $2\,^2P_{3/2}$ in C IV umgerechnet, und die Quantenzahlen ergeben sich also für diese Terme nach der Formel

$$(n^*)^2 = \frac{9 \cdot 109732{,}2}{\nu + 64591{,}3}.$$

Das Triplettspektrum (Tabellen 2 bis 4). Die beiden Serien $2\,^3P - n\,^3D$ und $2\,^3P - n\,^3S$ werden wegen ihres nahen Anschlusses an die Rydbergformel leicht aufgefunden. Durch $3\,^3S - 3\,^3P$ wird $3\,^3P$ festgelegt, wonach $4\,^3P$ extrapoliert und durch Kombinationen mit den D-Termen erkannt wird. Die Linie λ 1923, welche von Fowler und Selwyn[1]) als $3\,^3D - 4\,^3F$

Tabelle 2. Normale Tripletterme in C III.

	ν	$\Delta\nu$	n^*		ν	$\Delta\nu$	n^*
$3\,S$	147999,0		2,5832	$3\,D_1$	116203,2	2,8	
$4\,S$	76755,2		3,5870	D_2	116200,4	3,1	
$5\,S$	46259,9		4,6205	D_3	116197,3		2,9154
$6\,S$	31386		5,6094				
				$4\,D_1$	64803,0	18,4	
				D_2	64784,6	23,5	
$2\,P_0$	333844,6	23,7		D_3	64761,1		3,9051
P_1	333820,9	56,0					
P_2	333764,9		1,7202[2])	$5\,D$	40717		4,9249
				$6\,D$	28117		5,9266
$3\,P_0$	126505,9	5,5		$7\,D$	20608		6,9227
P_1	126500,4	12,8		$8\,D$	15727		7,9245
P_2	126487,6		2,7942				
				$4\,F_2$	64210,3	6,5	
$4\,P$	68415		3,7994	F_3	64203,8	9,0	
				F_4	64194,8		3,9223
				$5\,F_2$	39061,5	3,9	
$5\,G$	39634,3		4,9941	F_3	39057,6	2,3	
$6\,G$	27523,4		5,9901	F_4	29055,3		5,0286

[1]) A. Fowler u. E. W. H. Selwyn, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 40, 1928.

[2]) Ionisierungsspannung des metastabilen Zustandes: $2\,^3P$. 1,234 . 10^{-4} Volt = 41,187 Volt.

Tabelle 3. Verschobene Tripletterme in C III.

	ν	$\Delta\nu$	n^*		ν	$\Delta\nu$	n^*
$2p\,2p\,P_0$	248784,9			$2p\,3s\,P_0$	77997,9		
		28,9				34,3	
P_1	248756,0			P_1	77963,6		
		46,8				68,7	
P_2	248709,2		1,7755	P_2	77894,9		2,6327
$2p3p\ S_1$	58934,2		2,8276	$2p\,3d\,P_0$	46069,4		
						−14,5	
				P_1	46083,9		
$2p\,3p\,P_0$	56526,6					−26,3	
		21,1		P_2	46110,2		2,9868
P_1	56505,5						
		36,7					
P_2	56468,8		2,8562	$2p\,3d\,D_{12}$	48549,7		
						25,0	
				D_3	48524,7		2,9548
$2p\,3p\,D_1$	63137,0						
		27,5					
D_2	63109,5			$2p\,3d\,F_2$	52827,8		
		38,7				27,7	
D_3	63070,8		2,7814	F_3	52800,1		
						34,9	
				F_4	52765,2		2,9009
$2p\,4p\,P$	1844		3,8556				
D	4237		3,7879	$2p\,4d\,D$	− 1473		3,9556
$2p\,5p\,P$	−22688		4,8548				
D	−21586		4,7921	$2p\,5d\,D$	−24359		4,9545
$2p\,6p\,P$	−35743		5,8510				
D	−35184		5,7951	$2p\,6d\,D$	−36728		5,9534

Tabelle 4. Triplettlinien in C III.

Int.	λ_{Luft}	ν	Kombination	$\nu_{\text{ber.}}$
2	5272,6	18960,7	$2p\,3s\ P_2 - 2p\,3p\ S_1$	
1	5253,6	19029,3	$P_1 - S_1$	19029,4
0	5244,7	19061,6	$P_0 - S_1$	19063,7
4	4673,91	21389,4	$2p\,3s\ P_2 - 2p\,3p\ P_1$	
5	4665,90	21426,1	$P_2 - P_2$	
3	4663,53	21437,0	$P_1 - P_0$	
8	4651,35	21493,1	$3\,S_1 - 3\,P_0$	
9	4650,16	21498,6	$S_1 - P_1$	
10	4647,40	21511,4	$S_1 - P_2$	
4	4162,80	24015,5	$2p\,3p\ D_3 - 2s\,5f\ F_4$	
3	4156,50	24051,9	$D_2 - F_3$	
2	4152,43	24075,5	$D_1 - F_2$	
8	4070,43	24560,5	$4\,F_4 - 5\,G_5$	
7	4068,94	24569,5	$F_3 - G_4$	
6	4067,87	24576,0	$F_2 - G_3$	
3	3889,08	25705,8	$4\,D_3 - 5\,F_4$	
2	3885,86	25727,0	$D_2 - F_3$	
1	3883,68	25741,5	$D_1 - F_2$	
5d	3609,40	27697,5	$4\,P - 5\,D$	
1	3262,23	30645,0	$2s\ 4s\ S_1 - 2p\,3d\ P_2$	
0	3259,44	30671,3	$S_1 - P_1$	
0	3257,90	30685,8	$S_1 - P_0$	
1d	2726,11	36671,4	$4\,F_4 - 6\,G_5$	
1	2616,66	38205,3	$2s\ 3d\ D_1 - 2p\,3s\ P_0$	
2	2614,50	38236,8	$D_2 - P_1$	
3	2610,02	38302,4	$D_3 - P_2$	
0d	2480,76	40298,0	$4\,P - 6\,D$	

Int.	$\lambda_{vac.}$	ν	Kombination	$\nu_{ber.}$
0*d*	2092,7	47785,2	$3D - 4P$	
1	2010,76	49732,4	$4P_2 - 4S_1$	
0	2010,25	49745,1	$P_1 - S_1$	49745,2
1	1923,34	51992,9	$3D_1 - 4F_2$	51992,9
2	1923,18	51997,2	$D_2 - F_3$	51996,6
2	1923,01	52001,8	$D_3 - F_4$	52002,5
1	1620,67	61702,9	$3P_0 - 4D_1$	
1	1620,33	61715,8	$P_1 - D_2$	
2	1620,05	61726,5	$P_2 - D_3$	
0	1577,90	63375,4	$2s\,3d\,D_1 - 2p\,3d\,F_2$	
0	1577,28	63400,3	$D_2 - F_3$	
1	1576,49	63432,1	$D_3 - F_4$	
0	1478,19	67650,3	$2s\,3d\,D - 2p\,3d\,D_{12}$	
1	1477,68	67673,7	$D - D_3$	
0	1428,55	70001,1	$2s\,3s\,S_1 - 2p\,3s\,P_0$	
1	1427,85	70035,4	$S_1 - P_1$	
1	1426,45	70104,1	$S_1 - P_2$	
0	1428,18	70019,2	$2s\,3p\,P_2 - 2p\,3p\,P_2$	70018,8
0	1296,34	77140,3	$3D - 5F$	77142
7	1176,348	85008,9	$2s\,2p\,P_2 - 2p\,2p\,P_1$	
6	1175,972	85036,0	$P_1 - P_0$	
8	1175,700	85055,7	$P_2 - P_2$	
5	1175,577	85064,6	$P_1 - P_1$	85064,9
6	1175,246	85088,6	$P_0 - P_1$	
7	1174,926	85111,7	$P_1 - P_2$	
3*b*	585,644	170752,2	$2p\,2p\,P_2 - 2p\,3s\,P_1$	170745,6
			$P_1 - P_0$	170758,1
2	585,488	170797,7	$P_1 - P_1$	170792,4
			$P_2 - P_2$	170814,3
4	585,427	170815,5	$P_0 - P_1$	170821,3
3	585,261	170863,9	$P_1 - P_2$	170861,1
9	538,312	185765,9	$2P_2 - 3S_1$	
8	538,148	185822,5	$P_1 - S_1$	185821,9
7	538,079	185846,3	$P_0 - S_1$	185845,6
4	499,532	200187,4	$2p\,2p\,P_2 - 2p\,3d\,D_3$	200184,5
			$P_1 - D_2$	200212,3
4	499,449	200220,6	$P_0 - D_1$	200228,2
3	493,577	202602,6	$2p\,2p\,P_2 - 2p\,3d\,P_2$	202599,0
			$P_2 - P_1$	202625,3
	Diffuse Schwärzung		$P_1 - P_2$	202645,8
			$P_1 - P_1$	202672,1
			$P_1 - P_0$	202686,6
2	493,353	202694,6	$P_0 - P_1$	202701,0
10	459,633	217564,9	$2P_2 - 3D_3$	217567,6
9	459,521	217617,9	$P_1 - D_2$	217620,5
8	459,465	217644,4	$P_0 - D_1$	217641,4
3*d*	399,670	250206	$2p\,2p\,P - 2p\,4d\,D$	
3	389,098	257005	$2P_2 - 4S_1$	257009,7
3	389,005	257066	$P_1 - S_1$	257065,7
			$P_0 - S_1$	257089,4
4	371,743	269003	$2P_2 - 4D_3$	269003,8
4	371,691	269041	$P_1 - D_2$	269036,3
			$P_0 - D_1$	269041,6

Int.	$\lambda_{vac.}$	ν	Kombination	$\nu_{ber.}$
			$2s\,2p\,P_2 - 2p\,3p\,D_3$	270694,1
$3d$	369,415	270698	$P_0 - D_1$	270707,6
			$P_1 - D_2$	270711,4
$2d$	366,177	273092	$2p\,2p\,P - 2p\,5d\,D$	
3	363,864	274828	$2s\,2p\,P_2 - 2p\,3p\,S_1$	274830,7
3	363,783	274889	$P_1 - S_1$	274886,7
			$P_0 - S_1$	274910,4
1	360,672	277260	$2s\,2p\,P_2 - 2p\,3p\,P_1$	277259,4
			$P_1 - P_0$	277294,3
3	360,623	277298	$P_2 - P_2$	277296,1
			$P_1 - P_1$	277315,4
			$P_0 - P_1$	277339,1
2	360,561	277346	$P_1 - P_2$	277352,1
$1d$	350,31	285461	$2p\,2p\,P - 2p\,6d\,D$	
1	347,82	287505	$2\,P_2 - 5\,S_1$	
1	347,76	287555	$P_{01} - S_1$	
3	341,242	293047	$2\,P_2 - 5\,D$	293048
2	341,163	293115	$P_1 - D$	293104
			$P_0 - D$	293128
$1d$	330,68	302407	$2\,P - 6\,S$	
$4d$	327,154	305666	$2\,P - 6\,D$	
$2d$	319,30	313185	$2\,P - 7\,D$	
$1d$	314,40	318066	$2\,P - 8\,D$	
$3b$	303,439	329556	$2s\,2p\,P - 2p\,4p\,D$	
$3b$	301,251	331949	$2s\,2p\,P - 2p\,4p\,P$	
1	281,39	355379	$2s\,2p\,P - 2p\,5p\,D$	
$1d$	280,52	356481	$2s\,2p\,P - 2p\,5p\,P$	
0	271,02	368977	$2s\,2p\,P - 2p\,6p\,D$	
0	270,61	369536	$2s\,2p\,P - 2p\,6p\,P$	

vorgeschlagen ist, gibt einen im Verhältnis zu den D-Termen unerwartet großen Wert von $4\,^3F$. Jetzt kann aber diese Deutung bestätigt werden sowohl durch die Feinstruktur als auch durch die Identifizierung von $4\,^3F - 5\,^3G$ mit dem intensiven Triplett bei λ 4070, was einem sehr wasserstoffähnlichen Wert von $5\,^3G$ entspricht. Die Aufspaltung von $4\,^3F$ ist auch anomal groß, etwa $3\,^3P$ entsprechend. Wegen der Intensität der Linien $4\,^3F - 5\,^3G$ und $4\,^3P - 5\,^3D$ ist auch die zwischenliegende $4\,^3D - 5\,^3F$ ziemlich stark zu erwarten, und sie wird demnach mit dem Triplett bei λ 3889 identifiziert. Hiernach weicht $5\,^3F$ stark von der Rydbergformel ab, und auch $4\,^3D$ erhält eine unerwartet große Aufspaltung. Diese Auffassung wird aber unzweideutig durch die Kombinationen $2p\,3p\,^3D - 5\,^3F$ und $3\,^3D - 5\,^3F$ bewiesen. Jetzt wird die eigentümliche Feinstruktur der Linien $2\,^3P - 4\,^3D$ und $3\,^3P - 4\,^3D$ erklärt (s. Tabelle 4). Da die Aufspaltung von $4\,^3D$ etwa doppelt so groß wie die von $3\,^3P$ ist, erscheint das letztgenannte Triplett verkehrt[1]). Die Terme $4\,^3D$ werden

[1]) Augenscheinlich im Gedanken, es sei ein normales Triplett, identifiziert Bowen (l. c.) zwei der Komponenten.

aus $3\,^3P - 4\,^3D$ und danach $5\,^3F$ aus $4\,^3D - 5\,^3F$ berechnet, wobei die Satelliten der zusammengesetzten Tripletts ohne Berücksichtigung gelassen werden. Die so erhaltene Aufspaltung von $5\,^3F$ ist natürlich sehr unsicher, da die Fehlergrenzen etwa von derselben Größenordnung sind. Dasselbe gilt von $3\,^3D$, das aus den Linien $3\,^3S - 2p\,3s\,^3P$ und $3\,^3D - 2p\,3s\,^3P$ berechnet wird.

Die Grenze des Triplettsystems wird mit Hilfe der D-Serie bestimmt. Die Berechnung ist etwas erschwert durch die Unregelmäßigkeit bei $4\,^3D$, und der Fehler kann möglicherweise $\pm$ 50 cm^{-1} betragen.

Unter den verschobenen Termen können nur die aus $2pnp$ entstehenden S-, P- und D-Terme mit dem Grundterm $2\,^3P$ kombinieren. Als Rydbergfolge zur PP'-Gruppe werden die Linien λ 360, 363 und 369 mit $2\,^3P - 2p\,3p\,[^3P, ^3S, ^3D]$ leicht identifiziert. Ohne sie beweisen zu können, gab Ericson diese Reihenfolge der Terme an, die durch das vorliegende Material ganz bestätigt wird. Der D-Term wird jetzt unzweideutig durch die Verbindung mit $5F$ erkannt, wonach die Terme S und P durch die schon in den Übergängen zu $2\,^3P$ auftretende Feinstruktur getrennt werden. Zwei Serien von $2pnp$ können bis $n = 6$ gefolgert werden. Der Quantendefekt deutet auf P und D. Die S-Serie scheint ohne Fortsetzung zu sein.

Zuletzt können wir kurzwellige Übergänge zu $2p\,2p\,^3P$ von den Termen $2\,pns\,^3P$ und $2\,pnd\,[^3P, ^3D]$ erwarten. Die Serie $2p\,2p\,^3P - 2\,pnd\,^3D$ schließt sich sehr genau an die Rydbergformel an und kann bis $n = 6$ gefolgert werden. Weil die D-Terme eine verhältnismäßig große positive Aufspaltung haben, wird die Feinstruktur der Linien sehr zusammengedrängt, so daß die höheren Glieder wie Singulettlinien erscheinen. Von den P-Termen wird nur $2\,p\,3d\,^3P$ sicher gefunden. Dieser Term hat eine negative Aufspaltung, wodurch die sehr offene Struktur von λ 493 erklärt wird. Da die Linie λ 585 eine PP'-ähnliche Feinstruktur zeigt, wird sie als $2p\,2p\,^3P - 2p\,3s\,^3P$ gedeutet. Der Term wird durch vier langwellige Kombinationen bestätigt. Das System dreiquantiger Terme wird vollständig, wenn wir das noch unerklärte Triplett bei λ 1576 mit $2s\,3d\,^3D - 2p\,3d\,^3F$ identifizieren. Bowen[1]) gibt eine abweichende Deutung dieser Linie und des Terms $2p\,3s\,^3P$. Die Übereinstimmung, die seine Auffassung beweisen könnte, verschwindet aber, nachdem die Fehlergrenzen der Wellenlängen verkleinert worden sind.

Das Singulettspektrum (Tabellen 5 bis 7). Durch das Verwerfen der Interkombination $2\,^1S - 2\,^3P$ und die Entdeckung der verschobenen

[1]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **38**, 128, 1931.

Grundterme $2p\,2p\,{}^1S$ und $2p\,2p\,{}^1D$ wurde der Widerspruch im Singulettsystem behoben[1]). Die vier Grundterme und die Serie $2\,{}^1P - n\,{}^1D$ gaben dann den festen Grund, auf den das System aufgebaut werden konnte. Die Hauptserie $2\,{}^1S - n\,{}^1P$, bis $n = 8$ verfolgt, zeigt sehr unregelmäßige Abweichungen von der Rydbergformel. Jedoch dürfte man kaum die Identifizierungen bezweifeln können. Die Serie $2\,{}^1P - n\,{}^1S$ ist schwach und verschwindet nach $n = 4$. Dagegen ist $2\,{}^1P - n\,{}^1D$ sehr kräftig entwickelt mit nahe wasserstoffähnlichen Termen. Wie im Triplettsystem zeigt auch hier $4\,D$ eine deutliche Anomalie.

Tabelle 5. Normale Singuletterme in C III.

	ν	n^*		ν	n^*
$2\,S$	386159,7[2])	1,5992	$3\,D$	109676,5	3,0008
$3\,S$	138991,2	2,6656	$4\,D$	61947,7	3,9928
$4\,S$	74439,0	3,6424	$5\,D$	39509,3	4,9996
			$6\,D$	27437,5	5,9995
$2\,P$	283808,3	1,8654	$7\,D$	20130	7,0043
$3\,P$	127228,4	2,7861			
$4\,P$	63762,2	3,9356			
$5\,P$	42904,0	4,7978	$4\,F$	63458,1	3,9450
$6\,P$	29055,1	5,8301			
$7\,P$	21276	6,8132	$5\,G$	39581,7	4,9951
$8\,P$	16242	7,7978	$6\,G$	27470,3	5,9959

Tabelle 6. Verschobene Singuletterme in C III.

	ν	n^*		ν	n^*
$2p\,2p\,S$	203639,8	1,9188	$2p\,3s\,P$	76154,2	2,6489
D	240284,6	1,7998	$2p\,4s\,P$	7128	3,7108
$2p\,3p\,S$	41065,5	3,0573	$2p\,3d\,P$	37300,2	3,1133
P	53043,0	2,8975	D	44791,5	3,0048
D	66440,3	2,7454	F	53470,0	2,8922
$2p\,4p\,P$	506	2,8950	$2p\,4d\,F$	338	3,9001
D	5047	3,7659			
$2p\,5p\,P$	−23364	4,8944	$2p\,5d\,F$	−23526	4,9040

Ebenso gibt $3\,{}^1D - 4\,{}^1F$ einen unerwartet großen F-Term, der aber durch $2p\,2p\,{}^1D - 4\,{}^1F$ und $4\,{}^1F - 5\,{}^1G$ bestätigt wird. Die Grenze der Singuletts wird aus $n\,{}^1D$ bis auf etwa $\pm$ 50 cm^{-1} bestimmt.

Sämtliche verschobene Terme mit der Quantenzahl 3 sind gefunden. Dabei ist $2p\,3s\,{}^1P$ durch Verbindungen mit sieben auf andere Weise bestimmten Termen festgelegt. Durch die Übergänge nach $2\,{}^1P$ sind $2p\,3p$

[1]) B. Edlén, Nature **127**, 744, 1931.

[2]) Ionisierungsspannung: $2\,{}^1S$. 1,234 . 10^{-4} Volt = 47,652 Volt.

Tabelle 7. Singulettlinien in C III.

Int.	λ_{Luft}	ν	Kombination	$\nu_{\text{ber.}}$
0	5827,2	17156,2	$2s\ 4d\ D - 2p\ 3d\ D$	17156,2
5	5695,8	17551,9	$3\ P - 3\ D$	
0	5249,7	19043,4	$4\ D - 5\ P$	19043,7
7	4325,70	23111,2	$2p\ 3s\ P - 2p\ 3p\ P$	
1	4247,56	23536,3	$2p\ 3p\ D - 2s\ 5p\ P$	
10	4187,05	23876,4	$4\ F - 5\ G$	
3	4122,05	24252,9	$4\ P - 5\ D$	
4	4056,06	24647,5	$2s\ 4d\ D - 2p\ 3d\ P$	
1*d*	3170,16	31535,0	$4\ S - 5\ P$	
4	2982,22	33522,3	$2s\ 3d\ P - 2p\ 3s\ P$	
2	2849,08	35088,7	$2p\ 3s\ P - 2p\ 3p\ S$	
1*d*	2777,90	35987,8	$4\ F - 6\ G$	
15	2296,89	43523,7	$2s\ 2p\ P - 2p\ 2p\ D$	
4	2162,96	46218,4	$3\ D - 4\ F$	
	$\lambda_{\text{vac.}}$			
0	1779,12	56207,6	$2s\ 3d\ D - 2p\ 3d\ F$	56206,5
1	1645,06	60788,1	$2s\ 3p\ P - 2p\ 3p\ D$	
1	1591,48	62834,6	$2s\ 3s\ S - 2p\ 3s\ P$	62837,0
0	1531,85	65280,5	$3\ P - 4\ D$	65280,7
0	1308,73	76410,0	$2p\ 2p\ S - 2s\ 3p\ P$	76411,4
8	1247,373	80168,5	$2s\ 2p\ P - 2p\ 2p\ S$	
10	977,026	102351,4	$2\ S - 2\ P$	
4	884,516	113056,2	$2p\ 2p\ D - 2s\ 3p\ P$	
0	784,41	127484,4	$2p\ 2p\ S - 2p\ 3s\ P$	127485,6
4	690,526	144817,1	$2\ P - 3\ S$	
3	609,283	164127,3	$2p\ 2p\ D - 2p\ 3s\ P$	164130,4
7	574,279	174131,4	$2\ P - 3\ D$	174131,8
2	566,496	176523,8	$2p\ 2p\ D - 2s\ 4p\ P$	176522,4
3	565,533	176824,3	$2p\ 2p\ D - 2s\ 4f\ F$	176826,5
4	535,293	186813,6	$2p\ 2p\ D - 2p\ 3d\ F$	186814,6
5	511,527	195493,1	$2p\ 2p\ D - 2p\ 3d\ D$	195493,1
3	492,652	202983,0	$2p\ 2p\ D - 2p\ 3d\ P$	202984,4
1	477,63	209367,1	$2\ P - 4\ S$	209369,3
4	460,053	217366,3	$2s\ 2p\ P - 2p\ 3p\ D$	217368,0
5	450,732	221861,3	$2\ P - 4\ D$	221860,6
4	433,337	230767,3	$2s\ 2p\ P - 2p\ 3p\ P$	230765,3
1	416,76	239946	$2p\ 2p\ D - 2p\ 4d\ F$	
0	411,95	242748	$2s\ 2p\ P - 2p\ 3p\ S$	242742,8
3	409,334	244299,3	$2\ P - 5\ D$	244299,0
1	390,06	256371	$2\ P - 6\ D$	
6	386,203	258931,2	$2\ S - 3\ P$	258931,3
0*d*	379,25	263678	$2\ P - 7\ D$	
0	379,06	263811	$2p\ 2p\ D - 2p\ 5d\ F$	
1	358,73	278761	$2s\ 2p\ P - 2p\ 4p\ D$	
1	352,98	283302	$2s\ 2p\ P - 2p\ 4p\ P$	
0*d*	325,55	307173	$2s\ 2p\ P - 2p\ 5p\ P$	
4	322,575	310005,4	$2s\ 2s\ S - 2p\ 3s\ P$	310005,5
4	310,178	322395,5	$2\ S - 4\ P$	322397,5
3	291,330	343253,4	$2\ S - 5\ P$	343255,7
2	280,03	357105	$2\ S - 6\ P$	
1*d*	274,06	364884	$2\ S - 7\ P$	
0*d*	270,33	369918	$2\ S - 8\ P$	
0*d*	263,83	379032	$2s\ 2s\ S - 2p\ 4s\ P$	

$[^1S, ^1P, ^1D]$ erkannt und werden nach Größe so geordnet, daß die Terme mit l wachsen. Endlich werden $2p\,3d\,[^1P, ^1D, ^1F]$ durch ihre starke Kombination mit $2p\,2p\,^1D$ gefunden, werden in derselben Weise geordnet und von Verbindungen mit den normalen D-Termen bestätigt.

Während $2p\,2p\,^1S$ nur durch zwei schwache Linien mit höheren Termen kombiniert, gibt $2p\,2p\,^1D$ dagegen besonders intensive Linien, unter anderen mit $3\,^1P$, $4\,^1P$ und $4\,^1F$, wobei man annehmen muß, daß beide Elektronen ihre Bahnen verändern. Eigentümlicherweise geben dieselben Elektronensprünge im Triplettsystem, $2p\,2p\,^3P - 2s\,[3p, 4p]\,^3P$, keine Spuren auf den Platten. Bowen[1]) gibt aber eine schwache Linie an, die $2p\,2p\,^3P_2 - 2s\,3p\,^3P_2$ entsprechen sollte.

Die Interkombination $2\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ ergibt sich mit obigem Termsystem zu ν 52338,8 ± 100 oder λ 1910,6 ± 4. Auf den Platten gibt es keine Linie, der man diese Deutung geben kann, und auch keine andere Interkombinationen können entdeckt werden. Der Grundterm der Tripletts scheint also metastabil zu sein.

Nicht klassifizierte Linien. Die nicht klassifizierten Linien, die wahrscheinlich dem C III zugehören, sind in Tabelle 8 gesammelt.

Tabelle 8.

Int.	λ_{Luft}	ν	Int.	λ_{Luft}	ν
1 *dd*	4593,47	21764,0	1 *d*	2863,65	34910,2
3 *d*	4516,69	22133,9	1	2844,10	35150,1
1	4388,24	22781,8		$\lambda_{vac.}$	
4 *dd*	4368,14	22886,6	2	609,025	164196,9
2	4361,85	22919,6	1	483,733	206725,6
2	3703,52	26993,7	1	483,604	206780,8
1 *d*	2874,69	34776,2			

Sämtliche Linien der langwelligen Gruppe, $\lambda\lambda$ 4593 bis 4361, dürften als $4\,^1D - 5\,^1F$, $2p\,4f - 2p\,5g$ und $2p\,4d - 2p\,5f$ erklärt werden können. Die beiden letzten Elektronensprünge geben nämlich eine große Zahl von Termkombinationen. Ebenso werden $\lambda\lambda$ 2874 bis 2844 wahrscheinlich als $2p\,4f - 2p\,6g$ oder $2p\,4d - 2p\,6f$ erklärt. Es ist aber schwierig, die Linien mit bestimmten Termen zusammenzustellen. Es bleiben also nur vier Linien übrig, die vorläufig ohne jede Erklärung sind. Diese Erschöpfung des Spektrums kann ja als eine Bestätigung der Analyse angesehen werden.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, September 1931.

[1]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **38**, 128, 1931.

Über eine Bauart von Prismenspektrographen mit langer Brennweite.

Von **R. Mannkopff** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1931.)

Bei den Prismenspektrographen nach Kirchhoff u. Bunsen und Littrow, sowie bei einer Bauart von Couder ergeben sich aus der Art der Strahlenführung Grenzen für ihre Größe und Verwendbarkeit. Einführung einer Totalreflexion in den Strahlengang ermöglicht einen geschlossenen Aufbau, der stabil und leicht wie die Autokollimationsmodelle, jedoch trotz größerer Lichtstärke frei von Reflexen ist. Aus der Dispersion und dem Astigmatismus von Kollimator und Kameralinse wird die Krümmung der Fokalkurve von 1- und 2-Prismenspektrographen abgeleitet. Der berechnete Wert wird durch Messungen bestätigt.

Zur Aufnahme von Linien- und Bandenspektren haben sich bisher zwei Arten von Prismenspektrographen von ganz verschiedenem Aufbau bewährt. Kollimator und Kamera sind entweder, wie beim Spektroskop von Kirchhoff und Bunsen[1]), getrennt und werden nacheinander im Winkel durchlaufen, oder das vom Spalt kommende Licht trifft nach einem von Littrow[2]) angegebenen Prinzip hinter dem Prismensatz auf einen Spiegel und durchsetzt die optischen Teile rückwärts zum zweiten Male, so daß Kamera und Kollimator zusammenfallen.

Der Verwendbarkeit beider Bauweisen sind durch die Art der Strahlenführung Grenzen gezogen. Die erste, bei der die Platte vor reflektiertem Licht leicht zu schützen ist, wird über 1 m Brennweite hinaus ungern ausgeführt, da dann das Stativ, um die Arme für Kamera und Kollimator tragen zu können, zu schwer und wegen der im Winkel stehenden Arme auch schlecht transportierbar wird. Die Autokollimationsspektrographen sind auch bei Brennweiten von mehreren Metern noch in tragbarer Form durchführbar, da sich Spalt, Prisma und Kassette auf einer geradlinigen Schiene unterbringen lassen. Sie zeigen ferner den praktisch wichtigen Vorzug, daß Spalt und Kassette nebeneinander und damit beide in der Nähe der Lichtquelle liegen und mit dieser von derselben Stelle aus bedient werden können. Es muß jedoch bei ihrer Verwendung berücksichtigt werden, daß die Vorderfläche der Linse ein virtuelles Bild des Spaltes entwirft, das die Platte verschleiern kann. Um es zu beseitigen, muß ein

[1]) G. Kirchhoff u. R. Bunsen, ZS. f. analyt. Chem. **1**, 139, 1862.
[2]) O. v. Littrow, Wien. Ber. **47** [2a], 26, 1863.

Streifen der Linse abgeblendet werden, dessen Breite bei einer plankonvexen Linse gleich der Spaltlänge ist, und zwar enthält der Streifen die Linsenmitte, also die Teile, die die geringsten Abbildungsfehler hervorrufen. Infolge dieser Abblendung hat der Spektrograph nur noch die Lichtstärke eines kleineren und entsprechend billigeren Apparates. So verringert sich, wenn aus einem kreisförmigen Büschel von 5 cm Durchmesser ein Streifen von 1 oder 2 cm Breite herausgeblendet wird, die Helligkeit auf $^3/_4$ oder $^1/_2$ der ursprünglichen.

Couder[1]) hat eine Abänderung der Autokollimationsanordnung angegeben, die auch, wenn nur ein Material für Prismen und Linsen verfügbar ist, die gleiche Brennweite für alle Farben liefert. Die Schrägstellung der Platte zur Kameraachse wird so beseitigt. Wichtiger ist, daß die Reflexe der brechenden Flächen, auch der von der Vorderfläche der zweiten Linse, den Couder nicht erwähnt, reelle verkleinerte Bilder geben, die sich durch kleine Schirme ohne merklichen Lichtverlust abfangen lassen. Die Vorteile der Youngschen Prismenanordnung lassen sich dagegen nicht ausnutzen, da das an der letzten Prismenfläche gespiegelte Licht zu einem unscharfen Spektrum auf der Platte vereinigt würde.

Couder wählt als Spiegel hinter den Prismen eine rückseitig versilberte Zerstreuungslinse, die Farbenzerstreuung und sphärische Aberration des Objektivs aufhebt. Die Erfüllung dieser Aufgaben bedingt bei Spiegel und Objektiv stark gekrümmte Flächen, deren hohle Seiten der Platte zugewandt sind. Bei der Berechnung ist der Abstand von Spiegel und Linse, der wenigstens gleich der Basislänge des Prismensatzes sein muß, vernachlässigt. Dies ist jedoch nur für die Strahlenkegel, die symmetrisch zur Achse der Abbildung, also im Prisma unter dem Minimum der Ablenkung verlaufen, gültig. Alle anderen passieren verschiedene Zonen von Objektiv und Spiegel, deren Abbildungsfehler sich nicht mehr völlig aufheben.

Die sphärische Aberration ε einer Linsenzone vom Durchmesser $2h$ beträgt

$$\varepsilon = \frac{h^2}{f} \cdot c, \qquad \text{wo } c = \frac{2 - 2n^2 + n^3 + \sigma\,(n + 2n^2 - 2n^3) + \sigma^2 n^3}{2n\,(1 - n^2)\,(1 - \sigma)^2} \tag{1}$$

eine Konstante ist, die nur vom Brechungsverhältnis n und dem Verhältnis $1/\sigma$ der Flächenkrümmungen abhängt. Die Aberration mehrerer hintereinandergeschalteter Linsen ist gleich der Summe der Einzelaberrationen. Es ist nämlich für kleine Winkel nach dem Brechungsgesetz

[1]) A. Couder, C. R. **191**, 772, 1930.

die Gesamtablenkung nach einer Anzahl von Brechungen gleich der Summe der Einzelablenkungen φ, und da nach (1) $\varepsilon = c h \varphi$, also ε proportional φ, verhalten sich auch die sphärischen Aberrationen additiv.

Bei der Anordnung von Couder verlaufe ein Strahl, der die Sammellinse im Abstand h von der Achse passiert hat, in der Zerstreuungslinse vor und nach der Reflexion im Abstand $h + \delta$. Er muß dann die Sammellinse im Abstand $h + 4\,\delta$ zum zweiten Male passieren. Es wird

$$\varepsilon = c\left(\frac{h^2}{f} - \frac{(h+\delta)^2}{f} - \frac{(h+\delta)^2}{f} + \frac{(h+4\,\delta)^2}{f}\right) = c\,\frac{2\,h\cdot 2\,\delta}{f}.$$

Der Gesamtablenkungswinkel eines Strahlenbüschels im Prisma sei α. Der mittlere Abstand $2\,d$ zwischen den beiden Linsen ist bei Verwendung eines 60°-Prismas wenigstens gleich dem doppelten Büschelquerschnitt anzunehmen. Es ist $2\,\delta/d = \alpha$ also $2\,\delta = d\cdot\alpha$ und

$$\varepsilon = \frac{2\,h\,d\,\alpha}{f}.$$

Für die von Couder angegebenen Flächenkrümmungen und $n = 1{,}6$ nimmt die Konstante c den Wert 2,00 an. Setzen wir $h/f = 1:50$ entsprechend einer Apertur von 1 : 25, so wird für $\alpha = 1°$ die sphärische Aberration $\varepsilon = 0{,}07$ mm. Daraus folgt die Lateralaberration $l = \varepsilon \cdot h/f$ zu $1{,}4\cdot 10^{-3}$ mm, und da eine ähnliche Überlegung für die unkorrigierten Reste der Farbenabweichung wenigstens die gleichen Werte liefert, ein Komafehler von $2{,}8\cdot 10^{-3}$ mm für 1°. Die nach Rechnung und Messung $1{,}5\cdot 10^{-2}$ mm betragende geringste Linienbreite wird also für 3° Ablenkung um $0{,}84\cdot 10^{-2}$ mm, also um mehr als die Hälfte erhöht. Wie diese Abschätzung zeigt, sind die entstehenden Abbildungsfehler in der Nähe der Achse unbeträchtlich. Für scharfe Abbildung größerer Wellenlängenbereiche ist jedoch, namentlich bei größerer Apertur, die Anwendung plankonvexer Linsen vorzuziehen.

Um auch für diesen Fall die einfache und feste Bauart der Autokollimationsmodelle beizubehalten und doch Kamera und Kollimator zur Beseitigung aller Reflexe zu trennen, ist es am vorteilhaftesten, durch ein totalreflektierendes Prisma vor oder hinter den Zerstreuungsprismen die Gesamtablenkung auf 180° zu erhöhen. Kamera und Kollimator verlaufen nun parallel und lassen sich leicht auf einer langen Schiene oder in einem geschlossenen Rahmen unterbringen. Die Lichtstärke übertrifft die eines Autokollimationsspektrographen, dessen Lichtverluste mehr als 15% durch Abblendung der Linsenmitte und den gleichen Betrag durch Reflexion an dem Metallspiegel erreichen.

Die erforderliche große Gesamtablenkung durch drei Prismen von größerem brechendem Winkel hervorzurufen, ist unzweckmäßig. Die Herstellung der Prismen würde sehr kostspielig, da ihre Basis sehr lang ausfällt und wegen der Größe der Flächen und des kleinen Einfallswinkels die Anforderungen an die Flächenqualität hoch werden. Für einen brechenden Winkel von 69° und $n = 1{,}60$, also 183° Gesamtablenkung, wird die Basislänge der drei Prismen 41 cm bei 5 cm Öffnung. Diese bei Sternspektrographen mehrfach verwandte Bauart[1]) wird daher nur Vor-

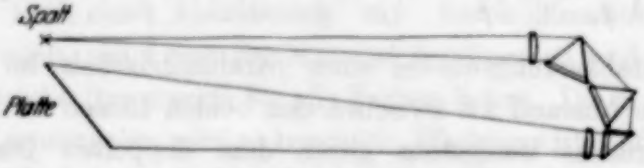


Fig. 1.

teile bieten, wenn Gläser von besonders hohem Brechungsvermögen Verwendung finden, die die erforderliche Ablenkung schon mit kleineren brechenden Winkeln liefern.

Für den Einbau der Totalreflexion ergeben sich zwei verschiedene Anordnungen, je nachdem, ob zwei oder drei Prismen zur Lichtzerlegung verwandt werden. Sowohl bei Quarz, wie bei Flintglas beträgt die Ablenkung durch zwei Prismen 92° bis 98° für die Brechungsindizes von 1,58 bis 1,63, die dem Wellenlängengebiet bis zur Absorptionsgrenze entsprechen. Die Reflexion muß also zur Ablenkung 82° bis 88° beitragen. Da man meist wenigstens in der Kamera eine einfache Linse verwenden wird, liegt das Bild für kürzere Wellen der Linse näher und die Bildebene bildet mit der Kameraachse einen Winkel von 25° bis 50°. Ordnet man nun das spiegelnde Prisma, wie Fig. 1 zeigt, hinter den Zerlegungsprismen an, so werden die Enden des Spektrums vertauscht und die langen Wellen werden stärker abgelenkt. Die Ecke des Apparats erhält so eine abgeschrägte Form, und Spalt und Kassette werden gut zugänglich.

Wenn das Prismenmaterial, wie bei den Uviolgläsern, eine im Verhältnis zum Brechungsvermögen geringe Dispersion zeigt, wird die Verwendung von drei 60°-Prismen erforderlich. Die Ablenkung beträgt dann für Uviolglas etwa 126°, für leichtes Flintglas etwa 135°. Das ergänzende totalreflektierende Prisma von nur 54 oder 45° Ablenkung würde zu groß und kostspielig. Man kann jedoch noch 15 bis 20° Ablenkung, je nach den Abmessungen des Spektrographen, gewinnen, wenn man in der in Fig. 2

[1]) Z. B. J. Hartmann, ZS. f. Instrkde. **20**, 47, 1900.

veranschaulichten Weise Kamera und Kollimator sich kreuzen läßt. Es genügt dann ein totalreflektierendes Prisma von nur etwa 70° Ablenkung, dessen Herstellung keine besonderen Schwierigkeiten mehr bietet. Es ist, um Spalt und Kassette auch bei dieser Aufstellung leicht zugänglich zu machen, vor den Zerlegungsprismen anzuordnen, statt, wie bei zwei Prismen, hinter ihnen.

Da Kamera und Kollimator gegeneinander offen sind, besteht die Möglichkeit, daß vom Spalt kommendes Licht von den Linsenfassungen

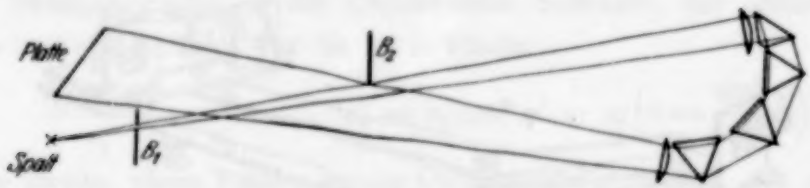


Fig. 2.

auf die Platte zurückgeworfen wird. Dies läßt sich durch zwei einfache Blenden verhindern, die Blende B_1 fängt das Licht ab, das an der Kollimatorlinse vorbeigehen würde, B_2 schützt die Platte vor allem Licht, das etwa von der Fassung der Kollimatorlinse zerstreut wird.

Wegen ihrer mechanischen Einfachheit ist die beschriebene Bauart zur Herstellung mit Institutsmitteln und zum gelegentlichen Aufbau für Sonderzwecke geeignet. Wie an Versuchsmodellen und einem fertiggestellten Zweiprismenapparat von 140 cm Brennweite und einem Büschelquerschnitt von $5 \times 5\ \mathrm{cm}^2$ festgestellt wurde, sind die Anforderungen an die mechanische Ausführung gering, und die Bildgüte ist durch die Qualität der brechenden Flächen in erster Linie bestimmt. Daß das errechnete Auflösungsvermögen tatsächlich erreicht wird, zeigt Fig. 3. Spalt, Prisma und Kassette können entweder in einen Rahmen eingebaut werden, der den ganzen Strahlengang umschließt oder sie können auf einer Schiene Aufstellung finden, die auf zwei aufgeschraubten Platten an einem Ende Spalt und Kassette, am anderen die optischen Teile trägt, ähnlich wie es in Fig. 4 dargestellt ist.

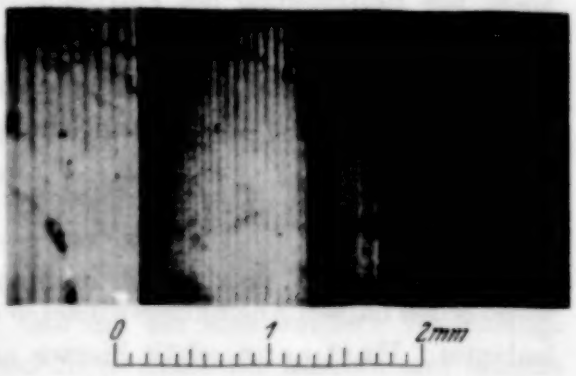


Fig. 3.
Cn-Bande bei 3590 Å, 16fach vergrößert. Äußerster Rand eines 18 cm langen Films. Flintglasoptik. Brennweite 140 cm.

Die Kurve, die die Orte scharfer Abbildung verbindet, ist im allgemeinen keine Gerade. Da die Verwendung von Platten gewöhnlicher Dicke einen Krümmungsradius von wenigstens 80 cm bedingt, ist die Kenntnis der Bedingungen erwünscht, von denen die Form der Fokalkurve abhängt. Sie ergibt sich aus dem Zusammenwirken der Prismendispersion mit der Dispersion der Linsen und der schiefen Abbildung in der Kamera. Hartmann[1]) hat die Gleichung der Fokalkurve für den Fall angegeben, daß die auf das Prisma fallenden Strahlen parallel sind und, wie es meist

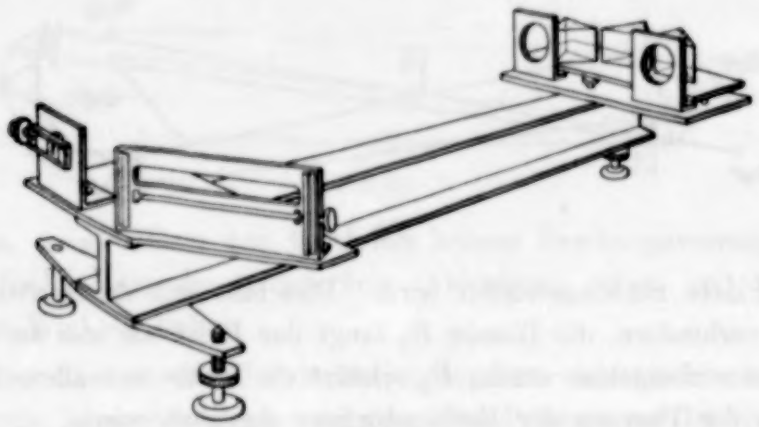


Fig. 4.

sein wird, Prisma und Kameralinse aus dem gleichen Material bestehen. Da der Astigmatismus vernachlässigt wird, liefert die Rechnung, die vor allem zur Bestimmung der Plattenneigung dienen sollte, nicht die ganze Krümmung, sondern nur den vom Astigmatismus unabhängigen Anteil, der mit der Gesamtablenkung zunimmt. Durch Einsetzen von n ergibt sich für die Brennweite f die Polargleichung

$$f = \frac{r}{\sin\alpha \cdot \cot\frac{b}{2} - (1 - \cos\alpha)},$$

worin α den halben Ablenkungswinkel, b den brechenden Winkel des Prismas bedeutet. Hartmann erhält hieraus eine Gerade unter Vernachlässigung von $(1 - \cos\alpha)$. Auch für zwei Prismen gilt die Formel, wenn der Ablenkungswinkel gleich 4α gesetzt wird. Hier darf $(1 - \cos\alpha)$ nicht mehr vernachlässigt werden. Es wird $r = 7f$, falls $4\alpha = 90$ bis 96^0, wie sich aus Rechnung und graphischer Darstellung ergibt.

Den astigmatischen Fehler, der durch schiefen Eintritt der abgelenkten Büschel in die Kameralinse entsteht, kann man mit Hilfe der Ausdrücke

[1]) J. Hartmann, ZS. f. Instrkde. **20**, 19, 1900.

für die Schnittweiten s_1 und s_2 der Sagittal- und Meridionalbüschel hinreichend genau bestimmen. Die Strahlen fallen zuerst parallel auf die konvexe Fläche. Dann verschwinden in

$$\frac{1}{s} + \frac{n}{s_2} = \frac{n\cos\varphi' - \cos\varphi}{r} \tag{2}$$

und

$$\frac{\cos^2\varphi}{s} + \frac{n\cos^2\varphi'}{s_1} = \frac{n\cos\varphi' - \cos\varphi}{r}, \tag{3}$$

worin φ und φ' den Einfalls- und den Brechungswinkel des Achsenstrahls, n den Brechungsindex, s die Objektweite bedeutet, die ersten Glieder, da $s = \infty$, und es folgt für die erste Fläche

$$\frac{n\cos^2\varphi'}{s_1} = \frac{n}{s_2}, \qquad s_1 = s_2\cos^2\varphi' = s_2\left(1 - \frac{\sin^2\varphi}{n^2}\right).$$

Für die zweite, plane Fläche ist die Objektweite $\bar{s}$ virtuell, das einfallende Büschel konvergent. Da $\bar{s} = -\alpha\bar{s}_2$ gesetzt werden kann, wo α der Bedingung $1 < \alpha < \infty$ unterliegt, gilt

$$\frac{n}{\bar{s}_2} = \frac{n\cos^2\bar{\varphi}'}{\bar{s}_1} - \frac{\cos^2\bar{\varphi}}{\alpha\bar{s}_2} + \frac{1}{\alpha\bar{s}_2}, \quad \frac{\bar{s}_1}{\bar{s}_2} = n\cos^2\bar{\varphi}'\,\frac{\alpha}{\alpha n + \cos^2\bar{\varphi} - 1}.$$

Da $\cos^2\bar{\varphi} - 1$ nahezu gleich 0 und klein gegen αn, wird $\bar{s}_1/\bar{s}_2 = \cos^2\bar{\varphi}'$, $\bar{s}_1 = \bar{s}_2\cos^2\bar{\varphi}'$. Da alle Winkel klein, verhalten sich die Öffnungswinkel der Büschel wie die Schnittweiten und es werden Einfalls- und Brechungswinkel eines jeden Strahles in einem Sagittalbüschel durch die erste Brechung im Verhältnis s_1/s_2 verkleinert. Damit ändert sich auch $\bar{s}_1$ im gleichen Verhältnis, und da $\bar{s}_2 = f$, wird

$$\bar{s}_1 = f\cos^2\bar{\varphi}'\left(1 - \frac{\sin^2\varphi}{n^2}\right)$$

oder, da $\bar{\varphi}' = \varphi$ und $\varphi \ll 1$,

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = f\cdot\varphi^2\left(\frac{n^2+1}{n^2}\right).$$

Die Dispersion der Kollimatorlinse liefert den dritten Bestandteil der Bildkrümmung. Sie bewirkt, daß der für eine mittlere Wellenlänge im Abstand der Brennweite f angeordnete Spalt für kürzere und längere Wellen um x_1 oder x_2 vor und hinter der Brennebene liegt. Die entsprechenden Abstände für die Bildebene der Kollimatorlinse seien x_1' und x_2'. Dann ist $x_1\cdot x_1' = f_1^2$, $x_2\cdot x_2' = f_2^2$, wenn mit f_1 und f_2 die Strecken $f + x_1$ und $f + x_2$ bezeichnet werden. Der Abstand zwischen beiden Linsen sei Δ. Betrachten wir die von der ersten entworfenen Bilder als Objekte für die zweite und bezeichnen analog mit $\bar{x}_1\bar{x}_2$, $\bar{x}_1'\bar{x}_2'$ die Abstände von Objekt und Bild von den Brennebenen der zweiten Linse, so gilt wieder

$\bar{x}_1 \bar{x}_1' = f_1^2$, $\bar{x}_2 \bar{x}_2' = f_2^2$. Wir führen Δ ein, dann wird $\bar{x}_1 = x_1' + 2f_1 - \Delta$, $\bar{x}_2 = x_2' - 2f_2 + \Delta$. Also

$$(x_1' + 2f_1 - \Delta)\,\bar{x}_1' = f_1^2,\ (x_2' - 2f_1 + \Delta)\,\bar{x}_2' = f_2^2,$$

daraus nach einigen Umformungen

$$\bar{x}_1' = x_1 \frac{1}{1 + \frac{2x_1}{f_1} - \frac{x_1 \Delta}{f_1^2}},\quad \bar{x}_2' = x_2 \frac{1}{1 + \frac{2x_2}{f_2} - \frac{x_2 \Delta}{f_2^2}}.$$

Da Δ/f_1 klein gegen 2, kann $x_1 \Delta/f_1^2$ vernachlässigt werden, und da $2x_1/f_1$ klein gegen 1, ist eine Reihenentwicklung möglich, die nach dem zweiten Gliede abgebrochen werden darf. So wird die Bildverschiebung durch die Kollimatorlinie

$$\bar{x}_1' = \left(x_1 + \frac{2x_1^2}{f_1}\right) \qquad \bar{x}_2' = \left(x_2 - \frac{2x_2^2}{f_2}\right).$$

Da $\bar{x}_1'$ und $\bar{x}_2'$ entgegengesetzte Vorzeichen haben, wird das quadratische Glied stets positiv und vermindert die Bildweite auf beiden Seiten der Achse. Da $2x_1/f_1$ in erster Näherung proportional dem Ablenkungswinkel φ, also $\bar{x}_1' - x_1 = f/2 \cdot \varphi^2$, nimmt auch das Dispersionsglied wie das astigmatische die Form const φ^2 an. Beide liefern also für die Verminderung s der Schnittweiten mit φ, der Winkelabweichung von der Kameraachse, einen analytischen Ausdruck, zu denen noch das kleinere Hartmannsche Glied hinzukommt, das für ein Prisma zu vernachlässigen ist, während es für zwei 60°-Prismen nach numerischer Berechnung $= 0{,}45 \cdot f \cdot \varphi^2$ zu setzen ist. Betrachtet man $s \cdot \sin \vartheta$, die Komponente der Schnittweitenverkürzung senkrecht zur Platte, als Bogenhöhe des von der $2l$ langen Platte gebildeten Kurvenstückes, so wird der Krümmungsradius $r = \dfrac{l^2}{2s \cdot \sin \vartheta}$, worin ϑ den Winkel zwischen Kameraachse und Platte bedeutet oder

$$r = \frac{l^2}{2f\varphi^2\left(0{,}45 + 0{,}5 + \frac{n^2+1}{n^2}\right)\sin\vartheta}$$

für zwei Prismen, während für ein Prisma das Glied 0,45 fortfällt. Für $f = 165$ cm, $\varphi = 3°$ und eine mittlere Ablenkung von 93° ergibt sich aus rechnerischer und graphischer Bestimmung ein Krümmungsradius von 92 cm oder 0,56% der Brennweite. Die Messung der Bildkrümmung an einem Quarzspektrographen von 80 cm Brennweite und 92° Ablenkung ergab einen Radius von 44 cm oder 0,54% der Brennweite, so daß Messung und Rechnung innerhalb der Fehlergrenze von 5% übereinstimmen.

Für Einprismenspektrographen ergibt die Rechnung einen Krümmungsradius von $1{,}84 \pm 0{,}2 \cdot f$; die Messung an einem Hilgerspektrographen von 150 cm Brennweite lieferte $1{,}81 \pm 0{,}2 \cdot f$.

Da auch das Hartmannsche Glied sich in eine allerdings schlecht konvergierende Reihe nach φ mit dem Faktor f entwickeln läßt, nimmt die Gesamtkrümmung der Fokalkurve mit wachsendem f ab. Sie läßt sich außerdem herabsetzen, wenn das Dispersionsglied durch Achromatisierung der Kollimatorlinse beseitigt oder der Astigmatismus durch besondere Form der Kameralinse vermindert wird.

Zusammenfassung.

1. Die Brennweite transportabler Spektrographen der Kirchhoff-Bunsenschen Bauart wird durch das Gewicht des Stativs auf etwa 1 m begrenzt. Die Autokollimationsspektrographen, die höhere Brennweiten zulassen, sind an Lichtstärke unterlegen. Für eine von Couder angegebene Anordnung, die reflexfrei und trotz Verwendung nur eines Materials achromatisch ist, werden die Abbildungsfehler der aus der Achse abgelenkten Büschel abgeschätzt. Die Abbildung durch plankonvexe Linsen ist für größere Wellenlängenbereiche vorzuziehen.

2. Eine Spektrographenart, die lichtstark, reflexfrei und bei geringem Gewicht stabil ist, entsteht, wenn durch eine Totalreflexion vor oder hinter den zerlegenden Prismen die Gesamtablenkung auf etwa 180° ergänzt wird. Die Ausführung begegnet keinerlei Schwierigkeiten.

3. Die Fokalkurve von Spektrographen mit 1 und 2 Prismen und einfachen Linsen aus demselben Material läßt sich aus der Dispersion der Linsen und Prismen und dem Astigmatismus der Abbildung in der Kamera berechnen. Ihr Krümmungsradius beträgt in Übereinstimmung mit den Messungen bei 2 Prismen 55%, für ein Prisma etwa 185% der Brennweite.

Für Rat und Hilfe danke ich vor allem Herrn Dr. G. Cario herzlich. Ferner möchte ich Herrn Dr. A. Ehringhaus besonders für seine Beratung bei Beschaffung der optischen Teile und in anderen Fragen danken. Die Versuche konnten zum großen Teil im II. physikalischen Institut durchgeführt werden.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität, 5. September 1931.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase.

VII. Teil [1])

Anomale Dispersion in elektrisch angeregtem Helium.

Von **S. Levy** in Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1931.)

Es wird die anomale Dispersion an verschiedenen Linien der positiven Säule des Heliums in Abhängigkeit von Stromstärke und Druck nach der Hackenmethode von Roschdestwensky untersucht. Aus den Messungen werden einige Relativwerte der Übergangswahrscheinlichkeiten der Heliumlinien berechnet, ferner wird aus dem Verlauf der Stromabhängigkeit der anomalen Dispersion gefolgert, daß die höheren Anregungszustände ($2\,^1P$, $2\,^3P$ usw.) nicht direkt aus dem Normalzustand, sondern auf dem Umweg über die metastabilen $2\,^1S$- und $2\,^3S$-Zustände durch Elektronenstoß erzeugt werden, und es wird der charakteristische Einfluß des Druckes auf die Anregung einiger Singulett- und Triplettzustände des He und des Ne diskutiert.

1. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der anomalen Dispersion an den Spektrallinien des elektrisch angeregten Heliums. Die Anordnung und Apparatur sind im wesentlichen dieselben, wie die in U. a. D. II und V beschriebenen, so daß hier nur die Abänderungen besprochen werden.

Das benutzte Helium wurde uns von der Firma Linde in entgegenkommendster Weise zur Verfügung gestellt und enthielt nur 0,5% Neon als Verunreinigung; es wurde über Kohle in flüssiger Luft nachgereinigt und in einem 8 mm weiten, 80 cm langen wassergekühlten Quarzrohr mit Gleichstrom einer 20000 Volt-Maschine mit 50 bis 700 mA angeregt. Das Quarzrohr war mit besonders gekühlten, angekitteten planparallelen Uviolglasplatten verschlossen. Mit einem Jaminschen Interferometer mit planparallelen Platten aus Uviolglas wurde nach der Hackenmethode von Roschdestwensky die Zahl der Dispersionselektronen pro Kubikzentimeter (Ersatzoszillatoren):

$$\mathfrak{N} = f \,.\, N$$

---

[1]) Teil I bis VI der U. a. D. s. ZS. f. Phys. **48**, 15ff., 1928; **65**, 176ff., 1930.

der verschiedenen Linien gemessen. N ist die Atomzahl pro Kubikzentimeter des *unteren* Zustandes der betreffenden Linie; wegen Einzelheiten der Berechnung und Genauigkeit vgl. U. a. D. II.

Tabelle 1a. $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$.

λ		mA								Wahrscheinlicher Fehler in %
		50	100	200	300	400	500	600	700	
5876	$2\,^3P-3\,^3D$	4,4	9,8	15,0	16,3	16,3	14,7	13,4	13,0	7
7065	$2\,^3P-3\,^3S$	—	0,8	1,4	1,7	1,6	1,7	1,4	—	5
4471	$2\,^3P-4\,^3D$	—	—	0,9	1,1	1,2	—	0,9	—	20
6678	$2\,^1P-3\,^1D$	1,0	1,7	2,7	3,5	4,1	$4,1_9$	$4,2_2$	$4,4_4$	5
7281	$2\,^1P-3\,^1S$	—	—	—	0,3	—	—	0,3		50

Tabelle 1b. $\mathfrak{N} \cdot 10^{-11}$.

λ		mA						Wahrscheinlicher Fehler in %
		10	30	50	100	200	300	
5016	$2\,^1S-3\,^1P$	1,1	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	25
3889	$2\,^3S-3\,^3P$	—	3,1	2,8	3,0	2,8	3,7	25

2. In den Tabellen 1a und 1b sind die $\mathfrak{N}$-Werte aller Linien in Abhängigkeit von der Stromstärke angegeben, an welchen eine Messung oder wenigstens eine Abschätzung der anomalen Dispersion möglich war, mit den dazugehörigen wahrscheinlichen Meß- bzw. Abschätzungsfehlern. Die Linien 5016 und 3889 konnten wegen der Banden des Bogens, welcher das Kontinuum lieferte, nur sehr ungenau gemessen werden. Kontrollaufnahmen mit horizontalen Interferenzstreifen bestätigten, daß zwischen 30 und 300 mA die anomale Dispersion in der Umgebung dieser Linien sich nicht wesentlich mit wachsender Stromstärke ändert. Das bedeutet nach den Erfahrungen an Neon (U. a. D. II und III), daß die Atomdichte der zugehörigen unteren Zustände, das sind die metastabilen Zustände $2\,^1S$ und $2\,^3S$ (vgl. Termschema Fig. 1), sich mit wachsender Stromstärke im untersuchten Bereich nicht wesentlich ändert. Diese Zustände werden ebenso wie die metastabilen Zustände des Neons schon bei relativ kleinen Stromstärken angereichert, gleichzeitig aber durch Elektronenstöße zerstört, so daß ihre Dichte sich rasch „sättigt".

Die genannten Linien 5016 und 3889 sind die zweiten Glieder der Hauptserien des He. An den zugehörigen ersten Gliedern 20582 ($2\,^1S - 2\,^1P$) und 10830 ($2\,^3S - 2\,^3P$), an denen Paschen bekanntlich schon bei sehr geringen Strömen Absorption nachgewiesen hat[1]), konnte die anomale

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914.

Dispersion nicht untersucht werden, da die Linien zu weit im Ultrarot liegen. Zweifellos sind wegen der größeren Übergangswahrscheinlichkeit (die ja proportional der Oszillatorenstärke f ist) die Effekte der anomalen Dispersion an diesen Linien wesentlich größer als an 5016 und 3889. Allerdings müßte an ihnen die negative Dispersion wegen Anreicherung der oberen Zustände ($2\,^1P$ und $2\,^3P$) dieser Linien stark in Erscheinung treten (vgl. U. a. D. I).

Am besten beobachtbar sind die Effekte der anomalen Dispersion an den in Tabelle 1a zusammengestellten Linien der vier Nebenserien, $^1P - ^1D$, $^1P - ^1S$ bzw. $^3P - ^3D$, $^3P - ^3S$ (obwohl, nebenbei bemerkt, bei größeren Stromdichten ihre starke Emission stört). Erstens liegen sie in photographisch leicht zugänglichen Spektralgebieten, und zweitens liegen die unteren Zustände dieser Linien $2\,^1P$ bzw. $2\,^3P$ dicht oberhalb der metastabilen Zustände, so daß sie durch die relativ zahlreichen und mit wachsendem Strom an Zahl ansteigenden langsamen Elektronen von $^1/_2$ bis 1 Volt Geschwindigkeit häufig angeregt werden und deshalb selber relativ große Dichte besitzen. Charakteristisch ist ihr Stromanstieg, der aus Fig. 2 hervorgeht; diese zeigt den Verlauf der $\mathfrak{N}$-Werte (der ja proportional der Dichte der Atome im unteren Zustand ist) der Linien 6678 ($2\,^1P - 3\,^1D$) und 5876 ($2\,^3P - 3\,^3D$) bei 1 mm Druck in Abhängigkeit von der Stromstärke.

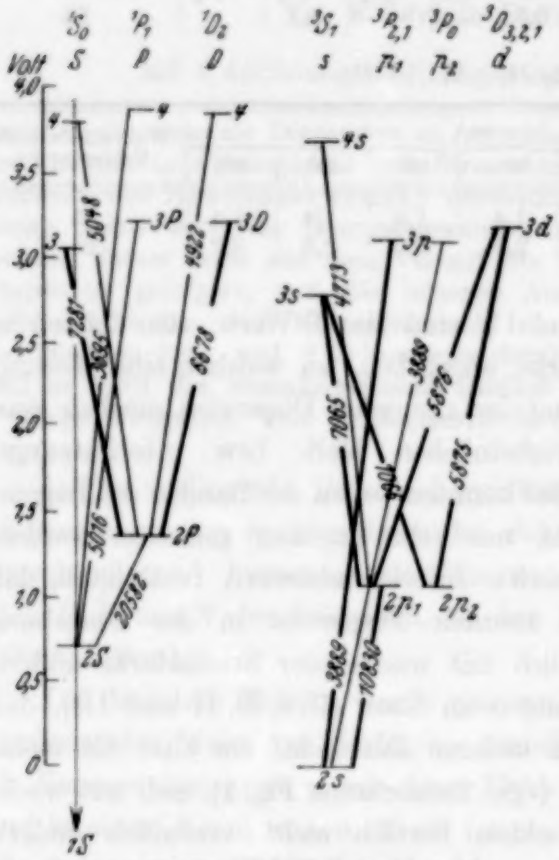


Fig. 1. Heliumschema nach Grotrian (graphische Darstellung der Spektren II).

Wie man sieht, steigen die $\mathfrak{N}$-Werte der Linie 6678 im ganzen untersuchten Stromgebiet (bis 700 mA) deutlich an, die $\mathfrak{N}$-Werte der anderen Linie steigen nur bis etwa 300 mA an, um oberhalb 400 mA wieder abzunehmen.

Da wie gesagt dieser Verlauf der $\mathfrak{N}$-Werte im wesentlichen[1]) die Stromabhängigkeit der N-Werte zeigt, d. h. der Atomdichten $2\,^1P$ bzw. $2\,^3P$,

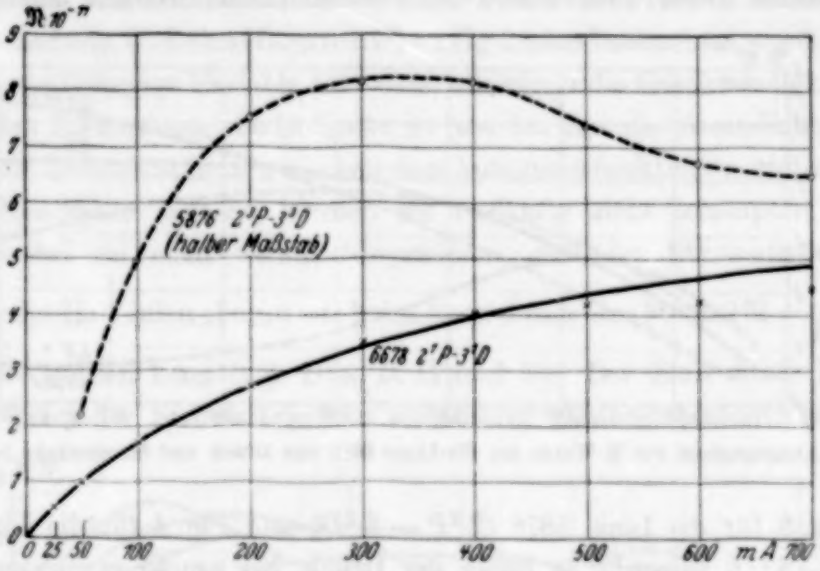


Fig. 2. $\mathfrak{N}$-Werte der He-Linien bei 1 mm Druck.
○ Mittelwerte für 5876, × Mittelwerte für 6678.
Ausgezogen: berechnet nach der Formel $\mathfrak{N} = \frac{\alpha J}{\beta J + 1}$ mit $\alpha = 2{,}2 \cdot 10^9$, $p = 3{,}1 \cdot 10^{-3}$ (vgl. Text S. 582).

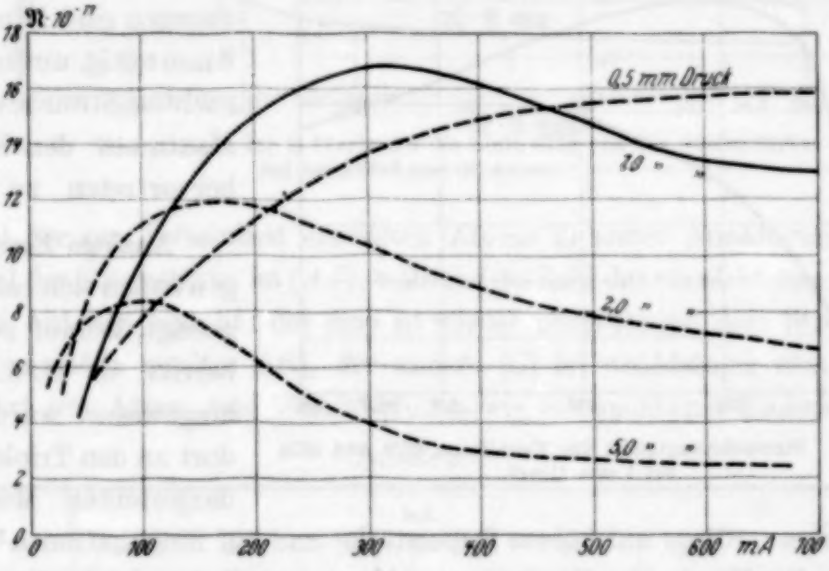


Fig. 3. Abhängigkeit der $\mathfrak{N}$-Werte von Druck und Stromstärke der He-Linie 5876, qualitativ: teilweise gemessen, teilweise geschätzt.

[1]) Ob die Abnahme der $\mathfrak{N}$-Werte der Linie 5876 ausschließlich auf der Abnahme der Atomdichte des Zustandes $2\,^3P$ beruht, ist zweifelhaft, da bei diesen hohen Stromdichten gemäß den Erfahrungen an den Neon-Linien die *negative Dispersion* (Anreicherung der $3\,^3D$-Atome) vielleicht merklich werden und die $\mathfrak{N}$-Werte verringern kann.

so ergeben die Messungen das Resultat, daß der Singulettzustand erst bei höherem Strom sein Maximum erreicht als der Triplettzustand. Und zwar bleibt dieser Unterschied bei verschiedenen Drucken bestehen, wie

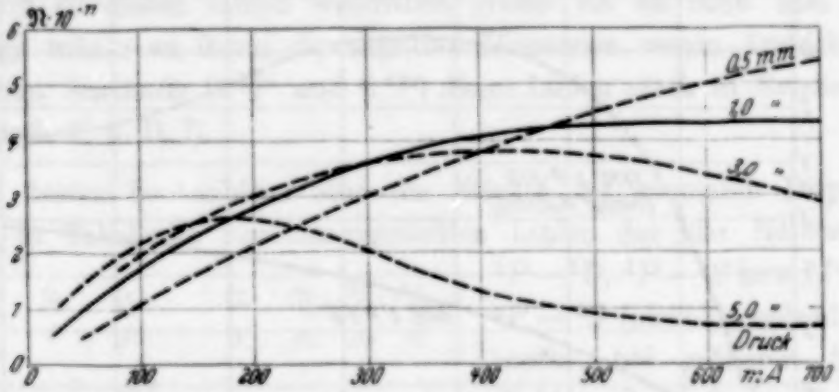


Fig. 4. Abhängigkeit der $\mathfrak{R}$-Werte der He-Linie 6678 von Druck und Stromstärke (qualitativ).

die Fig. 3 für die Linie 5876 ($2\,^3P - 3\,^3D$) und Fig. 4 für die Linie 6678 ($2\,^1P - 3\,^1D$) zeigen[1]): je höher der Druck, bei um so geringerer Stromstärke tritt das Maximum für die Triplettlinie 5876 ein, andererseits wird bei $^1/_2$ mm Druck das Maximum auch bei 700 mA noch nicht erreicht. Für die Singulettlinie 6678 dagegen sind Drucke von 3 mm nötig, um im untersuchten Strombereich ein Maximum der $\mathfrak{R}$-Werte hervortreten zu lassen.

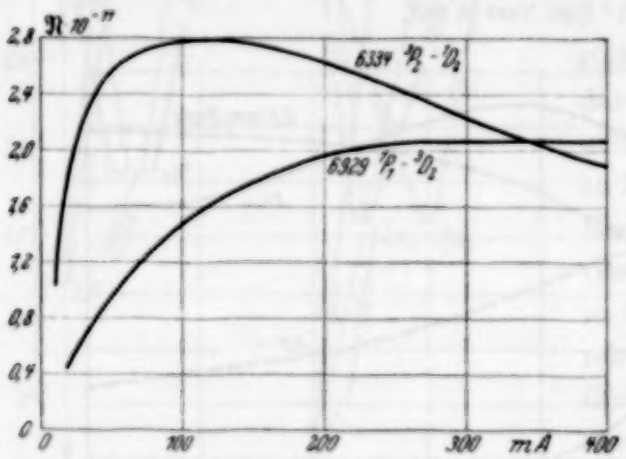


Fig. 5. Stromabhängigkeit der Neonlinien 6929 und 6334 bei 1 mm Druck.

Analoge Erscheinungen haben sich beim Neon gezeigt, worauf zum Teil bereits in U. a. D. III hingewiesen wurde. Die dort an den Triplettlinien dargestellten Messungen wurden neuerdings auf höhere Stromstärke und auf Singulettlinien[2]) ausgedehnt. Die Ergebnisse dieser neueren Messungen finden sich in Fig. 5 und 6.

[1]) Diese Figuren haben nur qualitative Bedeutung, da sie nur zum Teil durch photographische Messung, zum Teil durch subjektive okulare Abschätzung gewonnen sind.

[2]) Bei den untersuchten Neonlinien ist nur bei den unteren Zuständen die Unterscheidung zwischen Triplett- und Singulettsystem durchführbar, während sie bei den oberen, den p-Zuständen, bereits verwischt wird; der gemessene

Der hier in Erscheinung tretende Unterschied zwischen Singulett- und Triplettzuständen erinnert äußerlich an den Verlauf der Anregungsfunktionen von Singulett- und Triplettzuständen, wie er von W. Hanle[1]) an Helium- und an Neon- und von W. Schaffernicht[2]) an Hg-Linien beobachtet wurde. Dort dient als unabhängige Variable (Abszisse) allerdings die Geschwindigkeit der anregenden Elektronen; die Ordinate ist wie bei uns die Atomdichte. Ob ein innerer Zusammenhang zwischen den Anregungsfunktionen und unserer Stromabhängigkeit besteht, können wir vorläufig nicht behaupten.

Nebenbei sei noch darauf hingewiesen, daß der Stromanstieg der $\mathfrak{R}$-Werte der He-Linien ebenso wie beim Neon durch eine Formel $\mathfrak{R} = \frac{AJ}{BJ+C}$ dargestellt werden kann (vgl. U. a. D. II und V). Der Sinn dieser Formel ist, daß bei jeder Stromstärke ein stationärer Zustand besteht, bei dem

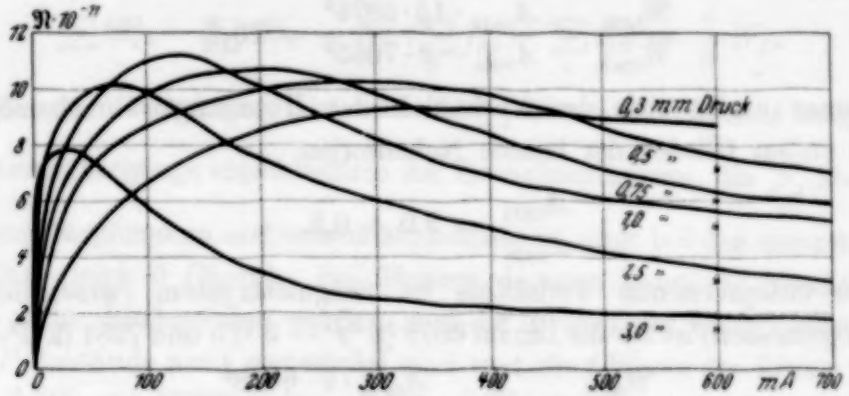


Fig. 6. Abhängigkeit der $\mathfrak{R}$-Werte der Ne-Linie 6402 von der Stromstärke bei verschiedenen Drucken.

die Zahl der pro Zeiteinheit erzeugten Atome in erster Annäherung proportional der Stromstärke ist (AJ), während die Zahl der vernichteten Atome aus zwei Anteilen besteht: der eine ist wieder proportional dem Strom BJ (Elektronenstöße zweiter Art), der andere (C) ist unabhängig vom Strom und rührt von Atom- und Wandstößen sowie von spontaner Emission her.

Tabelle 2.

	mA						Mittel
	100	200	300	400	500	600	
$\frac{\mathfrak{R}_{5876}}{\mathfrak{R}_{7065}}$	11,5	10,9	9,8	10,1	8,7	9,4	10,2

Verlauf der $\mathfrak{R}$-Werte ist auch in der Tat (von dem Einfluß der negativen Dispersion abgesehen) lediglich bestimmt durch den Verlauf der untersuchten Linien im unteren Zustand.

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929; **65**, 512, 1930.

[2]) W. Schaffernicht, ebenda **62**, 205, 1930.

3. Wie man aus der Tabelle 2 ersieht, ist das Verhältnis der $\mathfrak{R}$-Werte der vom gleichen unteren Zustand ($2\,^3P$) ausgehenden Linien 5876 ($2\,^3P - 3\,^3D$) zu 7065 ($2\,^3P - 3\,^3S$) bei verschiedenen Stromstärken ziemlich konstant; der kleine Gang kann zunächst vernachlässigt werden, da die Abweichungen vom Mittelwert 10% nicht übersteigen, was noch innerhalb der Meßfehler liegen dürfte. Da angenähert (unter Vernachlässigung der negativen Dispersion)

$$\mathfrak{R}_{jk} = N_j A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{m c^2}{8 \pi^2 e^2 \nu_{kj}^2}$$

(siehe U. a. D. I, S. 18), wo N_j die Anzahl der Atome im unteren Zustand, A die Übergangswahrscheinlichkeit, g statistisches Gewicht, so folgt für unseren Fall ($g_{^3S} = 3$, $g_{^3D} = 15$)

$$\frac{\mathfrak{R}_{5876}}{\mathfrak{R}_{7065}} = \frac{A_{5876} \cdot 15 \cdot 5876^2}{A_{7065} \cdot 3 \cdot 7065^2} = 10{,}2.$$

Daraus ergibt sich das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit für die ersten Glieder der beiden Nebenserien

$$\frac{A_{5876}}{A_{7065}} = 3{,}0 \pm 0{,}3.$$

Das entsprechende Verhältnis im Singulettsystem (wesentlich ungenauer gemessen) ist für die Linien 6678 ($2\,^1P - 3\,^1D$) und 7281 ($2\,^1P - 3\,^1S$)

$$\frac{\mathfrak{R}_{6678}}{\mathfrak{R}_{7281}} = 13 = \frac{A_{6678} \cdot 5 \cdot 6678^2}{A_{7281} \cdot 7281^2}$$

und

$$\frac{A_{6678}}{A_{7281}} = 3{,}1 \pm 1{,}5,$$

also innerhalb der Meßfehler gleich dem entsprechenden Wert des Triplettsystems.

Die Zahl der Dispersionselektronen $\mathfrak{R}$ nimmt rasch mit wachsender Gliednummer ab, so daß nur in der diffusen Nebenserie des Triplettsystems noch das zweite Glied mit einiger Genauigkeit abgeschätzt werden konnte. Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit der beiden ersten Glieder der Serie ist gegeben durch das Verhältnis ihrer $\mathfrak{R}$-Werte und der Quadrate ihrer Wellenlängen:

Tabelle 3.

$v = \frac{\mathfrak{R}_{5876}}{\mathfrak{R}_{4471}}$ *bei verschiedenen Stromstärken.*

	mA				Mittel
	150	300	400	550	
v	16,4	14,8	13,9	15,5	15,1

also wird

$$\frac{A_{5876}}{A_{4471}} = 15{,}1 \cdot \left(\frac{4471}{5876}\right)^2 = 8{,}7 \pm 0{,}7.$$

Das entsprechende Verhältnis im Singulettsystem konnte wegen der Kleinheit des Effektes nicht bestimmt werden.

4. Was den Absolutwert der Atomdichten in den $2\,S$- und $2\,P$-Zuständen betrifft, so läßt sich nur die Größenordnung angeben: die f-Werte der ersten Linien der Nebenserien sind jedenfalls von der Größenordnung 1, mithin die Atomdichten im $2\,^1P$- und $2\,^3P$-Zustand von der Ordnung der $\mathfrak{N}$-Werte, also $\sim 10^{11}$. Eine genauere Abschätzung ist im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen an Neon (U. a. D. III) nicht ohne weiteres möglich. Beim Neon konnte zu diesem Zwecke der f-Summensatz von Kuhn-Thomas-Reiche benutzt werden, in der Form

$$\sum \mathfrak{N}^a_{kj} - \sum \mathfrak{N}^e_{ji} = N_j \left(\sum_k f^a_{kj} - \sum_i f^e_{ji}\right) = \frac{l}{3} N_j,$$

wobei $l/3$ von der Ordnung 1 ist und die $\sum_k$ über alle von j aus möglichen Absorptionsübergänge einschließlich des Grenzkontinuums, die $\sum_i$ über alle Emissionsübergänge zu erstrecken ist; letztere ist aber bei den metastabilen Zuständen gleich 0 (Neon). Bei Helium dagegen kann die Abschätzung deshalb nicht durchgeführt werden, weil die in Betracht kommenden $2\,^1P$- und $2\,^3P$-Zustände nicht metastabil sind und die f-Werte der Linien 20582 ($2\,^1S - 2\,^1P$) und 10829 ($2\,^3S - 2\,^3P$) nicht bekannt sind; diese bilden ja im vorliegenden Falle die negativen Glieder der obigen Formel.

5. Über die anomale Dispersion im angeregten Helium liegen bereits orientierende Beobachtungen von Ladenburg, Kopfermann und Carst[1]), sowie von Mc Curdy und Bramley[2]) vor. Die ersteren haben mit der gleichen Anordnung, mit der die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde, gearbeitet; die letzteren benutzten als Lichtquelle kein Kontinuum, sondern Eisenlinien und untersuchten die Interferenzstreifen, die in den Eisenlinien mit einem Michelson-Interferometer erzeugt wurden, wobei in einen der Arme des Michelson-Interferometers ein Heliumrohr eingeschaltet war. Beim Einschalten des Stromes in Helium beobachten die Verfasser Verschiebung der Interferenzstreifen in solchen Linien, die in der Nähe von He-Linien liegen, die sie als anomale Dispersion deuten. Allerdings beobachten sie gerade Effekte an solchen Linien, an denen

[1]) R. Ladenburg, Phys. ZS. **26**, 689, 1925; R. Ladenburg, H. Kopfermann und Agathe Carst, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1926, S. 256.
[2]) W. H. McCurdy u. A. Bramley, Phys. Rev. **27**, 314, 1926.

wir trotz sehr viel größerer Stromdichten keine anomale Dispersion bemerken konnten. Ihre Methode scheint für den vorliegenden Zweck wesentlich weniger geeignet als die hier benutzte, weil die beim Einschalten des Stromes durch die eventuell eintretende Dichteänderung bewirkte Streifenverschiebung stört, während sie bei unserer Anordnung unschädlich ist.

Dagegen ist Absorption an verschiedenen Heliumlinien bereits mehrfach genauer untersucht worden. Abgesehen von den bekannten, obengenannten quantitativen Messungen Paschens an den ultraroten He-Linien der Hauptserie, haben McCurdy[1]) und Takamine-Suga[2]) mit einem Stufengitter nach der Methode der Selbstumkehr an verschiedenen He-Linien Absorption beobachtet. Sie finden, daß die Absorption mit der Gliednummer in der Serie rasch abnimmt und daß die diffuse Nebenserie viel stärker absorbiert als die scharfe. Dies ist in Übereinstimmung mit unserem Befund; der letztere Umstand beruht im wesentlichen auf dem Verhältnis der statistischen Gewichte. Ferner bemerken die genannten Autoren, daß die Singulettlinien stärker absorbieren bei kleinerem Druck, die Triplettlinien bei größerem. Wie man aus unseren Fig. 3 und 4 ersieht, kommt es dabei sehr wesentlich auf die Stromstärke an; die $\mathfrak{N}$-Werte sind bei kleinem Strom größer bei größeren Drucken, mit wachsender Stromstärke kehrt sich das Verhältnis um; ähnliche Druckabhängigkeit hat sich auch beim Neon gezeigt.

Ein Teil der benutzten Apparate wurde von dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft Herrn Professor Ladenburg zur Verfügung gestellt; ich möchte ihm auch an dieser Stelle für die Überlassung dieser Apparate herzlich danken sowie für seine weitgehende Unterstützung bei Durchführung vorliegender Untersuchung.

---

[1]) W. H. McCurdy, Phil. Mag. **2**, 529, 1926.
[2]) T. Takamine u. T. Suga, Phil. Mag. **5**, 141, 1928.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Absorption der Cadmium-Resonanzstrahlung $\lambda = 2288$ Å und Lebensdauer des Cd $2\,^1P_1$-Zustandes.

Von **M. W. Zemansky** [1]) in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1931.)

Die von einer Cadmiumresonanzlampe bei 133° C (Dampfdruck $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ mm) emittierte Strahlung von der Wellenlänge 2288 Å, $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$, wird durch eine Cadmiumdampf enthaltende Absorptionszelle geschickt, und die Absorption bei verschiedenen Dampfdrucken gemessen. Der maximale Absorptionskoeffizient wird gleich $1{,}64 \cdot 10^{-11}\,N$ gefunden, wobei N die Zahl der absorbierenden Atome pro Kubikzentimeter bedeutet, und die Lebensdauer des $2\,^1P_1$-Zustandes des Cd-Atoms zu $1{,}99 \cdot 10^{-9}$ sec berechnet. Dies entspricht einem f-Wert von 1,19 in Übereinstimmung mit dem von Kuhn gemessenen Wert von 1,20.

Einleitung. In den letzten Jahren haben sich Untersuchungen an Absorptionslinien als wertvolles Mittel zur Messung der Strahlungsdämpfung (Lebensdauer) und Stoßdämpfung bewährt. Im allgemeinen sind fünf verschiedene Methoden benutzt worden: 1. Spektrale Auflösung einer bei hohem Fremdgasdruck verbreiterten Absorptionslinie, 2. Messung der Magnetorotation der Polarisationsebene eines Lichtstrahls bei verschiedenen, weit von der Linienmitte liegenden Wellenlängen, 3. Messung der anomalen Dispersion weit von der Linienmitte, 4. Messung der „Gesamtabsorption" eines kontinuierlichen Spektrums in einer dicken Dampfschicht bei ziemlich hohem Dampfdruck und 5. Messung der „Linienabsorption" einer Resonanzlinie in einer kleinen Dampfschicht bei niedrigem Dampfdruck. Die letzte Methode ist vom experimentellen Standpunkt aus bei weitem die einfachste, außerdem hat sie den Vorteil, daß sie unter Bedingungen benutzt werden kann, bei denen störende Effekte, wie hoher Fremdgasdruck, hoher Dampfdruck, magnetisches Feld oder nicht hinreichend großes Auflösungsvermögen usw. vollkommen vermieden werden können.

Die Methode ist jedoch nur in solchen Fällen vollkommen zuverlässig, in denen alle Einzelheiten der Hyperfeinstruktur der Absorptionslinie genau bekannt sind. Denn nur in diesem Falle können die Messungen exakt ausgewertet werden. Wenn dagegen die Struktur (d. h. die Zahl der Kom-

[1]) National Research Fellow, U. S. A.

ponenten, die Abstände und Intensitätsverhältnisse) nicht genau bekannt ist, muß man entweder verschiedene mögliche Strukturen probieren oder sich mit einer Annäherungsrechnung begnügen. So haben z. B. Messungen der Linienabsorption des reinen Quecksilberdampfes unter der Annahme, daß die Hg-Resonanzlinie aus fünf gleichen, vollkommen aufgelösten Komponenten besteht, einen Wert der Lebensdauer geliefert[1]), der in guter Übereinstimmung mit Werten ist, die nach anderen Methoden ohne spezielle Annahmen über die Hyperfeinstruktur gefunden wurden; ferner haben Messungen der Linienabsorption des Quecksilberdampfes in Anwesenheit von Fremdgasen bei kleinem Druck Werte des Wirkungsquerschnittes gegenüber Stößen geliefert[2]), die ebenfalls mit anderweitigen Messungen gut übereinstimmen. Andererseits haben die von W. Zehden im hiesigen Institut kürzlich durchgeführten aber noch nicht veröffentlichten Versuche[3]) über die Linienabsorption der *D*-Linien des Natriums gezeigt, daß wegen der Überlagerung der Hyperfeinstrukturkomponenten beträchtliche Schwierigkeiten für die Auswertung entstehen.

Infolgedessen schien es wertvoll, die Linienabsorption eines Dampfes zu studieren, dessen Absorptionslinie infolge ihrer einfachen Struktur für eine Untersuchung nach dieser Methode besonders geeignet ist. Aus folgenden Gründen wurde hierfür die Cadmiumresonanzlinie $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$, $\lambda = 2288$ Å ausgewählt:

1. Von den fünf Cadmiumisotopen verursachen drei keine Hyperfeinstruktur und keine Isotopenverschiebung[4]).

2. Die beiden anderen Isotopen geben eine Dublettstruktur, deren Aufspaltung ($0{,}35 \cdot 10^{-3}$ Å) ungefähr ein Zehntel der Dopplerbreite bei 150° C ist[5]).

3. Diese kaum bemerkbare Dublettstruktur, die beinahe vollkommen durch den Dopplereffekt überdeckt wird, besitzt nur 23% der totalen Energie der Linie[6]).

Es ist ganz offenbar, daß eine so einfache Linie zu Messungen der Linienabsorption beinahe ideal geeignet ist.

---

[1]) P. Kunze, Ann. d. Phys. **85**, 1013, 1928; H. Kopfermann u. W. Tietze, ZS. f. Phys. **56**, 604, 1929; M. W. Zemansky, Phys. Rev. **36**, 219, 1930.

[2]) M. W. Zemansky, Phys. Rev. **36**, 219, 1930; P. Kunze, Ann. d Phys. (5) **8**, 500, 1931.

[3]) Vorläufige Mitteilung in den Naturwissensch. **19**. 826. 1931.

[4]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291. 1929.

[5]) A. Schrammen, Ann. d. Phys. (4) **87**, 638. 1928.

[6]) Berechnet aus dem Isotopenverhältnis der Cadmiumisotopen.

Solche Messungen zerfallen naturgemäß in zwei Reihen: 1. in solche mit reinem Cadmiumdampf und 2. in solche mit Zusatz von Fremdgasen. Die vorliegende Arbeit enthält einen Bericht nur über die erste Reihe, bei der die von der Wellenlänge 2288 Å von einer Cadmiumresonanzlampe emittierte Strahlung durch eine Cadmiumdampf enthaltende Absorptionszelle gesandt, und die Absorption bei verschiedenen Dampfdrucken der Absorptionszelle gemessen wurde. Mit Hilfe des so erhaltenen Wertes des Absorptionskoeffizienten wurde die Lebensdauer des $2\,^1P_1$-Zustandes des Cadmiumatoms und der zugehörige f-Wert berechnet.

Apparatur.

Anregende Lampe. Als Lichtquelle für eine selbstumkehrfreie Emissionslinie von der Wellenlänge 2288 Å wurde eine mit einem Kristallquarzfenster versehene Cario-Lochte-Holtgreven-Lampe benutzt, die nach Zehden abgeändert war, und in die Cadmium hineindestilliert wurde. Als zirkulierendes Gas diente Argon. Die Lampe wurde bei 240 Volt mit 100 bis 120 mA belastet.

Die Wellenlänge 2288 Å erschien dann mit maximaler Intensität bei einer Ofentemperatur von etwa 240° C.

Resonanzlampe[1]). Die Resonanzlampe wurde aus geschmolzenem Quarz hergestellt und das Cadmium in ein Ansatzrohr, das sich in dem kühlsten Teil des Ofens befand, hineindestilliert. Die Resonanzlampe wurde konstant auf einer Temperatur von 133° C (Dampfdruck $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ mm) gehalten, und das Eintrittsfenster mit einer Blende versehen, die die emittierende Schicht auf eine Dicke von 1,3 cm begrenzte. Wurde das von der Resonanzlampe unter diesen Bedingungen emittierte Licht mit einem kleinen Quarz-Spektrographen photographiert, so erschienen in einer halben Stunde auf der Platte nur die beiden Resonanzlinien 2288 und 3261 Å.

Absorptionszelle. Zwei Zellen aus klarem, geschmolzenem Quarz wurden benutzt, die erste 2,60 cm, die zweite 0,511 cm dick. Das destillierte Cadmium wurde *nicht* in einem Ansatzrohr untergebracht, sondern am Rande der Zelle selbst. Die Temperatur des Cadmium enthaltenden Teils der Zelle wurde mit einem Silber-Konstantan-Thermoelement und einem Präzisions-Kompensationsapparat gemessen. Die Temperatur der Zelle wurde zwischen 105° und 150° C variiert, entsprechend einer Dampfdruckänderung von $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ bis $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ mm. Mit Hilfe von zwei Schliffen konnte die Ab-

[1]) Die hier benutzte anregende Lampe und die Resonanzlampe sind praktisch identisch mit denjenigen, die in der oben genannten Arbeit von Zehden, die demnächst veröffentlicht wird, genau beschrieben werden.

sorptionszelle in den Weg der Resonanzstrahlung eingeschaltet bzw. daraus entfernt werden.

Photozelle. Die Intensität der einfallenden bzw. der durchgelassenen Strahlung wurde mit einer mit H_2 gefüllten Photozelle gemessen, die mit einer mit H_2 sensibilisierten Platinplatte versehen war. Die Photozelle war dieselbe, die der Verfasser in früheren Jahren benutzt hat, um die Intensität der Quecksilberresonanzstrahlung $\lambda = 2537$ zu messen[1]). Die Anwesenheit der zweiten Cadmiumresonanzlinie $\lambda = 3261$ $(1\,^1S_0 - 2\,^3P_1)$ hatte wegen der langwelligen Grenze der Empfindlichkeit des Platins gar keinen Effekt. An die Photozelle wurde eine Spannung von 300 Volt gelegt, und der Photostrom mit einem empfindlichen Comptonschen Elektrometer gemessen, das parallel zu einem hohen Widerstand angelegt wurde.

Dampfdruck des festen Cadmiums. Unter der Annahme, daß die spezifische Wärme des Cadmiumdampfes bei konstantem Druck konstant und gleich $5/2\,R$ ist, gilt für den Dampfdruck in Millimeter die Formel:

$$\log_{10} p = -\frac{l_0}{4{,}573\,T} + \frac{5}{2}\log_{10} T - \frac{1}{4{,}573}\cdot\frac{F}{T} + i + 2{,}881,$$

wobei l_0 die Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt, T die absolute Temperatur, i die chemische Konstante und

$$\frac{F}{T} = \int_0^T \frac{\int_0^T C_{fest}\,dT}{T^2}\,dT$$

ist. Das Integral F/T ist von Lange und Simon[2]) mit großer Genauigkeit gemessen worden. Die Resultate im Temperaturbereich von 87° C bis zum Schmelzpunkt bei 321° C sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Temperatur °C	Abs. Temperatur T	$2{,}5\log_{10} T$	$\frac{F}{T}$	$\frac{1}{4{,}573}\cdot\frac{F}{T}$	$2{,}5\log_{10} T - \frac{1}{4{,}573}\cdot\frac{F}{T}$
87	360	6,38	8,31	1,82	4,56
107	380	6,45	8,59	1,88	4,57
127	400	6,50	8,85	1,94	4,56
177	450	6,63	9,49	2,08	4,55
227	500	6,75	10,06	2,20	4,55
277	550	6,85	10,60	2,32	4,53
321	594	6,94	11,04	2,41	4,53
				Mittelwert	4,55

[1]) M. W. Zemansky, Phys. Rev. **36**, 219, 1930.
[2]) F. Lange u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. **134**, 374, 1928.

Aus der letzten Reihe in Tabelle 1 ergibt sich, daß

$$2{,}5 \log_{10} T - \frac{1}{4{,}573} \cdot \frac{F}{T}$$

in dem ganzen Temperaturbereich praktisch konstant bleibt und gleich dem Mittelwert 4,55 gesetzt werden kann. Die Dampfdruckformel erhält damit die Gestalt

$$\log_{10} p = -\frac{l_0}{4{,}573\, T} + 2{,}881 + 4{,}55 + i. \qquad (1)$$

Infolgedessen können wir erwarten, daß zwischen 87° und 321° C eine Formel vom Typ $\log p = \frac{c_1}{T} + c_2$ gelten wird. Dies ist genau das Resultat von Egerton und Raleigh[1]), die den Dampfdruck des festen Cadmiums zwischen 150° und 321° C gemessen haben und durch die Formel

$$\log_{10} p = -\frac{5891}{T} + 8{,}934 \qquad (2)$$

darstellen konnten. Wir sind daher berechtigt, diese Formel zu benutzen, um den Dampfdruck des festen Cadmiums zwischen 87 und 321° C darzustellen. Ein weiteres Zeichen für die Genauigkeit der Formel Egertons und Raleighs ist die Tatsache, daß ihre Kurve und die für flüssiges Cadmium von Braune[2]) gemessene Kurve sich genau beim Schmelzpunkt schneiden, wie es sein soll. Es ist auch bemerkenswert, daß wir durch Vergleich der Formeln (1) und (2) die chemische Konstante i berechnen können, denn es gilt

$$2{,}881 + 4{,}55 + i = 8{,}934,$$

oder $i = 1{,}50$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 1,49.

Auf diese Übereinstimmung darf allerdings nicht zu großer Wert gelegt werden. Es besteht nämlich trotzdem noch die Möglichkeit, daß der absolute Wert des von Egerton und Raleigh und von Braune gemessenen Dampfdruckes um mehr als 10% falsch ist.

Theorie der Messung.

Emissionslinie der Resonanzlampe, E_ν. Wir nehmen an, daß die Resonanzlampe praktisch äquivalent einer gleichmäßig emittierenden

[1]) A. C. Egerton u. F. V. Raleigh, Journ. Chem. Soc. (2) 1923, S. 3024.
[2]) H. Braune, ZS. f. anorg. Chem. **111**, 109, 1920.

Dampfschicht von kleinem Querschnitt und von der Dicke l' ist (vgl. Fig. 1). Auf Grund dieser Annahme wird die Strahlung einer infinitesimalen, x cm vom Austrittsfenster befindlichen Schicht dx gegeben durch

$$-\text{const}\, k'_\nu\, dx \cdot e^{-k'_\nu x},$$

wenn k'_ν der Absorptionskoeffizient des Dampfes in der Resonanzlampe ist. Die von der ganzen Schicht emittierte Strahlung E_ν wird dann gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} E_\nu &= -\text{const}\, k'_\nu \int_0^{l'} e^{-k'_\nu x}\, dx \\ \text{oder} \\ E_\nu &= \text{const}\,(1 - e^{-k'_\nu l'}). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Streng genommen, gilt Gleichung (3) nur für eine emittierende Schicht, die einen unendlich kleinen Querschnitt besitzt, d. h. für eine lineare Schicht von der Länge l'. Man kann aber erwarten, daß

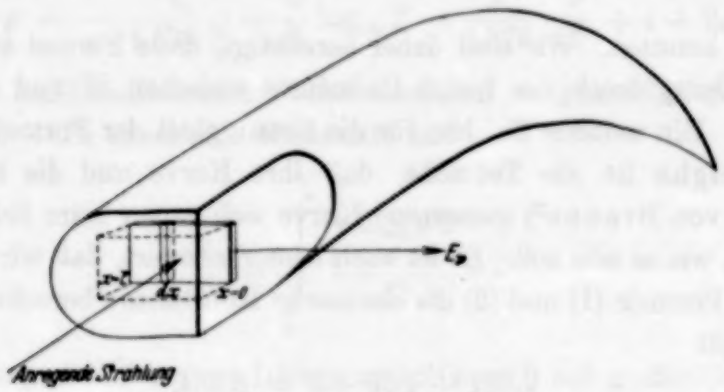


Fig. 1. Resonanzlampe.

die Gleichung eine genügend genaue Darstellung der Strahlung irgendeiner Resonanzlampe gibt, in der der Dampfdruck so klein ist, daß die sekundäre und tertiäre Resonanzstrahlung (die sogenannte „imprisoned radiation") im Vergleich zur Primärstrahlung vernachlässigt werden können. Von vornherein kann man nicht sicher wissen, ob man den Dampfdruck in der Resonanzlampe klein genug gewählt hat, um diese Bedingung zu erfüllen. Die Resultate der vorliegenden Arbeit werden aber zeigen, daß die Benutzung von Gleichung (3) berechtigt ist.

Der Absorptionskoeffizient k_ν. Da, wie schon gezeigt wurde, die Cd-Linie $\lambda = 2288$ in diesen Experimenten als einfache Linie betrachtet werden kann, und da der Dampfdruck in der Resonanzlampe und in der Absorptionszelle sehr klein war (10^{-7} bis 10^{-6} mm), ist die Form der Absorptionslinie

vollkommen durch Dopplereffekt und natürliche Dämpfung bedingt. Eine Abschätzung der natürlichen Breite der Linie ergibt für diese nur einige Hundertstel der Dopplerbreite. Infolgedessen können wir in dem Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten die Dämpfung im Vergleich zum Dopplereffekt vernachlässigen und mit einem Fehler von nicht mehr als 5% für den Absorptionskoeffizienten des in der Resonanzlampe und Absorptionszelle befindlichen Dampfes eine Gaußsche Fehlerkurve ansetzen, deren Halbbreite gleich der Dopplerbreite ist.

Da die Temperatur der Resonanzlampe bei 133° C konstant gehalten wurde, während die Temperatur der Absorptionszelle zwischen 105° und 150° C variiert wurde, blieb die Dopplerbreite in der Resonanzlampe konstant gleich $1{,}79 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$, während diejenige in der Absorptionszelle sich von $1{,}73 \cdot 10^9$ bis $1{,}82 \cdot 10^9$ änderte: Diese Änderung entspricht $\pm 3\%$ des Wertes der Dopplerbreite in der Resonanzlampe. Da diese Änderung ganz innerhalb der Fehlergrenze liegt, sind wir berechtigt, sie zu vernachlässigen und der Absorptionslinie in der Absorptionszelle eine konstante Dopplerbreite zuzuschreiben, die gleich der Dopplerbreite in der Resonanzlampe ist.

Nennen wir diese Dopplerbreite $\Delta\nu_D$ $(= 1{,}79 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1})$ und setzen wir

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2},$$

so können wir für den Absorptionskoeffizienten des in der Resonanzlampe befindlichen Dampfes

$$k'_\nu = k'_0\, e^{-\omega^2} \tag{4}$$

schreiben, und für den Dampf in der Absorptionszelle

$$k_\nu = k_0\, e^{-\omega^2}, \tag{5}$$

wobei k'_0 und k_0 die maximalen Absorptionskoeffizienten in der Linienmitte bedeuten, für die $\nu = \nu_0$ oder $\omega = 0$ ist.

Die „Absorption" A. Wenn Strahlung der Frequenzverteilung E_ν durch eine Dampfschicht (Dicke l und Absorptionskoeffizient k_ν) gesandt wird, ist die Absorption A definiert durch

$$A = 1 - \frac{\text{gesamt durchgelassene Strahlung}}{\text{gesamt einfallende Strahlung}}$$

$$= \frac{\int_0^\infty E_\nu\,(1 - e^{-k_\nu l})\,d\nu}{\int_0^\infty E_\nu\,d\nu}.$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3), (4) und (5) geht die obere Gleichung über in

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\left(1 - e^{-k_0' l' e^{-\omega^2}}\right)\left(1 - e^{-k_0 l e^{-\omega^2}}\right) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty}\left(1 - e^{-k_0' l' e^{-\omega^2}}\right) d\omega}. \tag{6}$$

Wenn schließlich der Dampfdruck und die Dicke der Absorptionszelle und der Resonanzlampe so gewählt werden, daß $k_0 l$ gleich $k_0' l'$ ist, dann ist[1])

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\left(1 - e^{-k_0' l' e^{-\omega^2}}\right)^2 d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty}\left(1 - e^{-k_0' l' e^{-\omega^2}}\right) d\omega}. \tag{7}$$

Gleichung (7) ist von Kopfermann und Tietze und von Ladenburg und Levy[2]) für viele Werte von $k_0' l'$ berechnet worden. Auf Grund der oben beschriebenen Experimente wurde zunächst bei gleichem Wert des Produktes Nl im Resonanz- und Absorptionsgefäß der zu den konstanten Temperatur- und Dampfdruckbedingungen der Resonanzlampe gehörige Wert von $k_0' l'$ mit Hilfe der Gleichung (7) bestimmt; dieser Wert von $k_0' l'$ wurde sodann in Gleichung (6) eingesetzt und die „Absorption" A als Funktion von $k_0 l$ berechnet und graphisch aufgetragen. Aus dieser Kurve konnte schließlich bei beliebiger Temperatur und Schichtdicke das zu irgendeinem gemessenen Wert von A gehörige $k_0 l$ abgelesen werden.

Experimentelle Ergebnisse.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten. In Spalte (1) ist die Dicke l, in Spalte (2) die Temperatur der Absorptionszelle angegeben, in Spalte (3) die Zahl N der Atome pro Kubikzentimeter, die aus der Dampfdruckkurve Egertons und Raleighs berechnet wurde, unter (4) das Produkt Nl und unter (5) die gemessenen Werte der Absorption A. Die in Spalte (6) gegebenen Werte von $k_0 l$ sind in der oben kurz angegebenen und auf S. 596 ausführlicher erläuterten Weise gewonnen.

---

[1]) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. (4) **42**, 181, 1912; Ber. d. schles. Ges. f. vaterländ. Kultur **24**, Februar 1914.

[2]) H. Kopfermann u. W. Tietze, ZS. f. Phys. **56**, 604, 1929; R. Ladenburg u. S. Levy, ZS. f. Phys. **65**, 189, 1930.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6
l cm	Temperatur °C	N	Nl	A	$k_0 l$
2,60	106,4	$0{,}63 \cdot 10^{10}$	$1{,}64 \cdot 10^{10}$	0,235	0,42
	110,8	0,99	2,58	0,285	0,53
	115,1	1,44	3,74	0,346	0,68
	119,5	2,09	5,44	0,457	1,01
	124,8	3,27	8,50	0,584	1,50
	125,6	3,47	9,03	0,600	1,58
	126,0	3,61	9,39	0,625	1,71
	128,0	4,31	11,2	0,630	1,73
	134,6	7,60	19,8	0,755	2,61
0,511	126,6	3,80	1,94	0,202	0,35
	130,4	5,38	2,75	0,269	0,49
	136,7	9,00	4,60	0,376	0,76
	137,4	9,50	4,85	0,379	0,78
	137,8	9,80	5,01	0,393	0,81
	138,5	10,3	5,27	0,407	0,85
	150,0	24,2	12,4	0,646	1,82

In Fig. 2 wurde A gegen Nl aufgetragen. Die Kreise entsprechen den Messungen mit der dicken Zelle, die Quadrate denjenigen mit der dünnen Zelle. Beide Reihen von Punkten liegen gut auf einer Kurve. An Hand dieser Kurve können wir sofort den Wert von A erkennen, der der Bedingung entspricht, für die die Gleichung (7) anwendbar ist, nämlich, daß $k_0 l = k_0' l'$ ist. Es ist nur nötig, den Wert A zu suchen, der einem Nl-Wert entspricht, der gleich dem Nl-Wert der Resonanzlampe ist. Da die Temperatur der Resonanzlampe 133° C betrug, wobei $N = 6{,}70 \cdot 10^{10}$ ist, und l' gleich 1,30 cm war, ist der erforderliche Wert von Nl gleich $8{,}71 \cdot 10^{10}$, und der zugehörige Wert von A gleich 0,567. Mit Hilfe der auf S. 205 der Arbeit von Ladenburg und Levy gegebenen Werte der Gleichung (5) erhalten wir $k_0 l = k_0' l' = 1{,}48$.

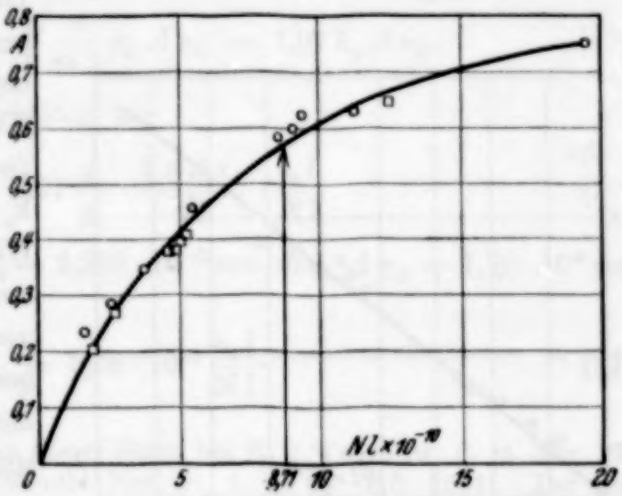


Fig. 2.

Durch Einsetzen dieses Wertes von $k_0' l'$ in die Gleichung (6) erhalten wir eine Beziehung zwischen A und $k_0 l$, aus der wir den Wert von $k_0 l$ berechnen können, der irgendeinem gemessenen Wert von A entspricht. Gleichung (6) mit $k_0' l' = 1{,}43$ wurde in eine unendliche Reihe entwickelt und für viele Werte von $k_0 l$ numerisch berechnet. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 aufgetragen.

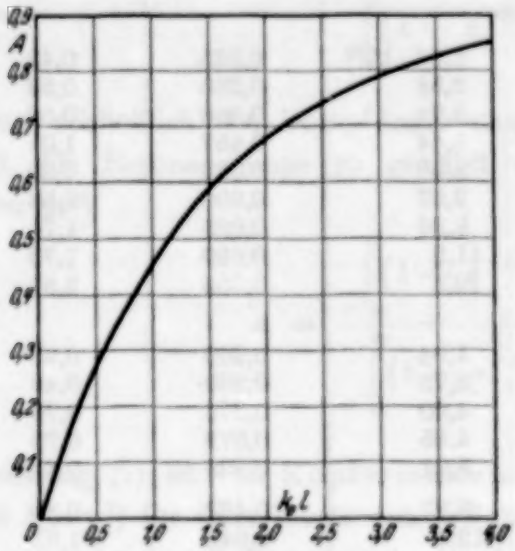


Fig. 3.

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \left(1 - e^{-1{,}43\, e^{-\omega^2}}\right)\left(1 - e^{-k_0 l\, e^{-\omega^2}}\right) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \left(1 - e^{-1{,}43\, e^{-\omega^2}}\right) d\omega}$$

Man sieht aus Fig. 2, daß die experimentelle Streuung der Meßpunkte derart ist, daß der zu $Nl = 8{,}71 \cdot 10^{16}$ gehörige Wert von A zwischen den Grenzen 0,55 und 0,58 liegen kann. Das bedeutet, wenn man wieder zu der Tabelle von Ladenburg und Levy zurückkehrt, daß $k_0' l'$ zwischen den Grenzen 1,35 und 1,50 liegen kann. Infolgedessen wurde Gleichung (6) für $k_0' l' = 1{,}3$ und 1,5 berechnet, wobei sich ergab, daß die so gewonnenen Kurven mit derjenigen praktisch identisch waren, in der $k_0' l' = 1{,}43$ war. Das heißt: Gleichung (6) ist nicht sehr empfindlich gegen Änderungen von $k_0' l'$, oder, physikalisch gesprochen, kleine Änderungen des Dampfdruckes in der Resonanzlampe rufen keine sehr merklichen Änderungen des Charakters der emittierten Strahlung hervor.

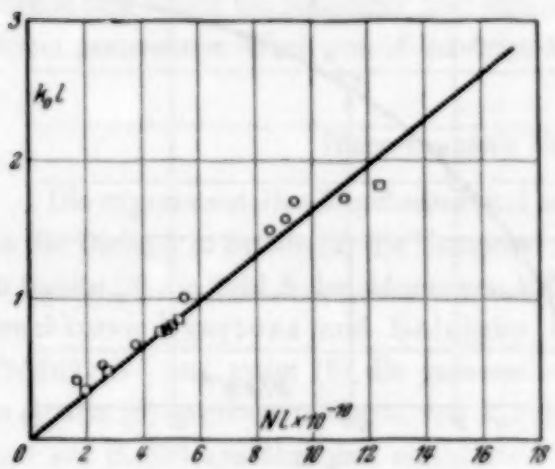


Fig. 4.

Die in Spalte (6) der Tabelle 2 gegebenen Werte von $k_0 l$ wurden aus der Kurve in Fig. 3 gewonnen und in Fig. 4 gegen Nl aufgetragen. Man sieht, daß die resultierende Kurve praktisch eine gerade Linie ist. Der

letzte Meßpunkt ist unzuverlässig, weil er dem höchsten gemessenen Wert der Absorption entspricht, wo die Meßgenauigkeit klein ist, und wo ein kleiner Fehler in A, wie man aus Fig. 3 sieht, einen sehr großen Fehler in $k_0 l$ verursachen kann.

Die Linearität der Kurve in Fig. 4 stützt die im Anfang gemachte Annahme, daß die von der Resonanzlampe emittierte Strahlung durch Gleichung (1) dargestellt werden kann. Wenn diese Annahme nicht berechtigt wäre, sollte man erwarten, daß die Beziehung zwischen $k_0 l$ und $N l$ keineswegs linear wäre.

Berechnung der Lebensdauer des $2\,^1P_1$-Zustandes und des f-Wertes.

Um die Lebensdauer τ einer Resonanzlinie zu berechnen, benutzen wir die wohlbekannte Formel[1])

$$\int k_\nu \, d\nu = \frac{\lambda_0^2 g_2}{8\pi g_1} \cdot \frac{N}{\tau}, \tag{8}$$

welche ohne besondere Annahmen über den Verlauf des Absorptionskoeffizienten unmittelbar aus Einsteins Definition der Übergangswahrscheinlichkeit abgeleitet werden kann. Hierin bedeuten g_1 und g_2 das statistische Gewicht des unteren (normalen) bzw. des angeregten Zustandes[2]). Da

$$k_\nu = k_0 e^{-\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2}\right]^2}$$

ist, wird

$$\int k_\nu \, d\nu = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\, k_0 \Delta\nu_D = 1{,}07\, k_0 \Delta\nu_D. \tag{9}$$

Aus Gleichung (8) und (9) erhalten wir

$$\frac{1}{\tau} = 1{,}07 \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{8\pi\Delta\nu_D}{\lambda_0^2} \cdot \frac{k_0 l}{N l} \tag{10}$$

und da $g_1 = 1$, $g_2 = 3$, $\lambda_0 = 2{,}288 \cdot 10^{-5}$ cm und $\Delta\nu_D = 1{,}79 \cdot 10^9$ sec ist, ergibt sich endlich

$$\frac{1}{\tau} = 3{,}06 \cdot 10^{10} \frac{k_0 l}{N l}. \tag{11}$$

---

[1]) Die Formel findet sich in dieser Form bei R. C. Tolman (Phys. Rev. **23**, 693, 1924) und E. A. Milne (Month. Not. R. A. S. **85**, 118, 1924). Der Zusammenhang zwischen Absorption und den Einsteinschen Koeffizienten der Übergangswahrscheinlichkeit ist schon früher von Füchtbauer (Phys. ZS. **21**, 322, 1920) und Ladenburg (ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921) abgeleitet worden.

[2]) Im allgemeinen steht für eine beliebige Spektrallinie auf der rechten Seite der Gleichung (8) statt $1/\tau$ der Einsteinsche Koeffizient der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit $A_{2 \to 1}$. Nur im Falle einer Resonanzlinie ist $A_{2 \to 1}$ mit $1/\tau$ identisch.

Aus der Neigung der Geraden in Fig. (4) erhalten wir $\frac{k_0 l}{N l} = 0{,}164 \cdot 10^{-16}$, und durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (11) berechnen wir $\frac{1}{\tau} = 0{,}502 \cdot 10^{9}$ und

$$\boxed{\tau = 1{,}99 \cdot 10^{-9}\ \text{sec}}$$

Aus der Formel[1])

$$\int k_\nu \, d\nu = \frac{\pi e^2 N f}{m c} \tag{12}$$

ergibt sich in Verbindung mit Gleichung (8) die Ladenburgsche Formel[2])

$$\left.\begin{aligned} f &= \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{m c \lambda_0^2}{8 \pi^2 e^2} \cdot \frac{1}{\tau} \\ \text{oder} \qquad f &= 2{,}37 \cdot 10^{-9} \frac{1}{\tau}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

und durch Einsetzen unseres Wertes von τ erhalten wir

$$\boxed{f = 1{,}19}$$

Diskussion.

Die Streuung der Meßpunkte in Fig. 4 um eine gerade Linie ist ein Maß für den Grad der Genauigkeit, mit dem die Temperaturmessung und die Messung des Photostromes durchgeführt werden konnten. Man kann leicht feststellen, daß die Neigung der Geraden um 5% unsicher ist. Nicht größer ist der Fehler, der durch die Vernachlässigung des Dämpfungsgliedes in dem Ausdruck des Absorptionskoeffizienten und die Konstantsetzung der Dopplerbreite innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches der Absorptionszelle bei der Auswertung der Messungen hervorgerufen wird. Andererseits ist die Unsicherheit in unserer heutigen Kenntnis des Absolutwertes des Cadmiumdampfdruckes noch wesentlich größer, so daß es sich jedenfalls vorläufig nicht lohnt, bei der Berechnung das Dämpfungsglied und die geringe Variation der Dopplerbreite zu berücksichtigen.

Kuhn[3]) hat die Magnetorotation der Cadmiumlinie 2288 Å bei hohem Dampfdruck gemessen und mit Benutzung der Brauneschen Dampfdruckkurve für flüssiges Cadmium einen f-Wert von 1,20 gefunden. Da die Braunesche Dampfdruckkurve mit der von Egerton und Raleigh so

[1]) R. Ladenburg, Vern. d. D. Phys. Ges. **16**, 765, 1914.
[2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.
[3]) W. Kuhn, Die Naturwissensch. **13**, 725, 1925; **14**, 48, 1926.

gut übereinstimmt, sind wir berechtigt, die beiden f-Werte ohne Rücksicht auf den Fehler des Absolutwertes des Dampfdruckes miteinander zu vergleichen. Die Übereinstimmung zwischen dem Kuhnschen f-Wert und dem unseren kann daher als Beweis dafür angesehen werden, daß die Methode der Linienabsorption in diesem Falle zu vollkommen richtigen Resultaten führt, weil der Kuhnsche f-Wert ganz unabhängig von irgendeiner Annahme über die Hyperfeinstruktur bestimmt wurde. Soleillet[1]) hat aus Messungen der Depolarisation der Cd-Resonanzlinie 2288 Å geschlossen, daß das $2\,^1P_1$-Niveau aus zwei verschiedenen Hyperfeinstrukturniveaus besteht, von denen das eine eine Lebensdauer von 10^{-9} sec besitzt, während das andere eine tausendmal größere Lebensdauer besitzen soll.

Bemerkenswert ist die Größe des f-Wertes der Cd-Linie 2288 Å. Die einzige entsprechende Linie, die außer dieser studiert worden ist, ist die $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$-Linie des Quecksilbers $\lambda = 1849$ Å, für die Ladenburg und Wolfsohn[2]) durch Messungen der Dispersion des Quecksilberdampfes einen f-Wert gleich 0,96 gefunden haben. Diese beiden Beispiele zeigen, daß die erste Linie einer Singulettthauptserie einen besonders großen f-Wert besitzt, und es wäre interessant, zu wissen, ob dieses immer der Fall ist.

Zusammenfassung.

1. Der Maximalabsorptionskoeffizient $\cdot k_0$ der Cd-Resonanzlinie $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$, 2288 Å, wurde als Funktion der Zahl N der Cd-Atome pro Kubikzentimeter gemessen und gleich $1{,}64 \cdot 10^{-11}\, N$ gefunden.

2. Die Lebensdauer des $2\,^1P_1$-Zustandes des Cd-Atoms wurde aus k_0 zu $1{,}99 \cdot 10^{-9}$ sec berechnet.

3. Als f-Wert der Linie ergab sich 1,19 in Übereinstimmung mit dem Kuhnschen f-Wert 1,20.

Zum Schluß möchte der Verfasser Herrn Prof. Ladenburg aufrichtig dafür danken, daß er es ihm ermöglichte, im Kaiser Wilhelm-Institut zu arbeiten und den Fortschritt dieser Arbeit durch sein freundliches Interesse und seine Ratschläge förderte; er dankt ferner Herrn W. Zehden für manche Hilfe bei der Ausführung dieser Versuche.

---

[1]) P. Soleillet, C. R. **187**, 212, 1928.

[2]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 634, 1930; R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ebenda **65**, 207, 1930.

(Aus dem III. Physikalischen Institut der Universität Wien.)

Über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen in elektrostatischen Feldern[1].

Von **Wilhelm Bonwitt** und **Gerhart Groetzinger** in Wien.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1931.)

Es wird gezeigt, daß die Wärmeleitfähigkeit von Gasen, insbesondere von Gasen mit elektrischem Moment durch ein elektrostatisches Feld beeinflußt wird. Es erhöht sich durch ein elektrostatisches Feld die Wärmeleitfähigkeit.

§ 1. Es wurde versucht, die Erscheinungen der Elektro- und Magnetophotophorese[2]) durch einen probeweisen Ansatz zu erklären, indem man annimmt, daß sich entweder die Wärmeverteilung auf dem Probekörper oder aber der Akkomodationskoeffizient des umgebenden Gases unter dem Einfluß des elektrischen Feldes ändert[3]).

Es wurden nun einerseits Versuche bezüglich der Änderung der Wärmeverteilung auf der Oberfläche metallischer Körper durch ein elektrisches Feld vorgenommen. Die untersuchten Körper waren aus Antimon und Tellur, wobei analog den submikroskopischen Probekörpern senkrecht zu dem elektrischen Felde ein Wärmegefälle aufrecht erhalten wurde. Diese Versuche zeigten bis zu einer maximalen Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-3}$ °C keine Änderung der Temperaturverteilung.

Andererseits wurden an geheizten Drähten Versuche bezüglich einer Änderung der Wärmeabgabe infolge eines elektrischen Feldes angestellt. Diese Versuche wurden in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Drucken vorgenommen.

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß und in welchem Ausmaße sich der Wärmeübergang von Gasen, insbesondere solchen mit elektrischem Moment (Dipolgasen) unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes ändert.

---

[1]) Auszug aus den Wiener Dissertationen. G. Groetzinger approbiert am 26. März 1931 und W. Bonwitt approbiert am 24. Juni 1931.

Wir danken dem Institutsvorstand Prof. Ehrenhaft für die Anregung und das Interesse an dieser Untersuchung sowie dem Assistenten O. E. Wasser für seine vielfachen Bemühungen und insbesondere für den Hinweis, Dipolgase der Untersuchung einzubeziehen.

[2]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **31**, 478, 1930.

[3]) Derselbe, M. Reiss, E. Wasser, ZS. f. Phys. **60**, 754, 1930.

§ 2. Für diese Versuche mußte zunächst ein entsprechender Kondensator gebaut werden (Fig. 1). Als Kondensatorplatten dienten zwei kreisrunde Aluminiumscheiben von 35 mm Durchmesser ($E_1 E_2$), die in ihrem Mittelpunkt an je einem 80 mm langen und 1 mm starken Platindraht befestigt waren. Diese Träger wurden nun in einem kugelähnlichen Glasgefäß derart eingeschmolzen, daß sich die Platten in einem Abstand von 20 mm gegenüberstanden, während die anderen Enden der Drähte noch etwa 10 mm aus dem Gefäß herausragten, und so als Zuführung der Spannung dienten ($e_1 e_2$). Über den Platten war ein Schliff (S) angeordnet, der einen Glasträger (T) trug, der genau zwischen die beiden Kondensatorplatten reichte; auf diesen Träger wurde der Meßdraht (M) gewickelt, seine Enden wurden mit zwei Durchführungen ($m_1 m_2$) aus dem Gefäß herausgeführt. Unter den Platten war ein Ansatz (V) zur Evakuierung vorgesehen. Der den Meßdraht tragende Halter (T) bestand aus einem U-förmigen Glasstab, um den etwa 100 cm Meßdraht gewickelt waren. Zur besseren Abdichtung konnte der Schliff noch durch Quecksilber abgeschlossen werden.

Fig. 1a.

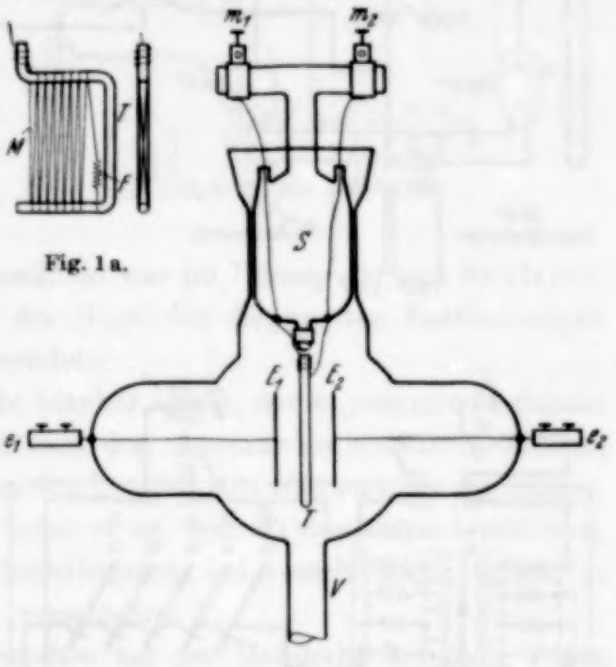


Fig. 1.

Der Meßdraht wurde aus bestimmten Gründen in achterförmigen Schleifen um den Glasträger gewickelt und an einem Ende außerdem durch eine kleine Spiralfeder (F) gespannt gehalten (Fig. 1a).

Die für die Versuche notwendige Spannung wurde einer für diesen Zweck zusammengestellten Hochspannungsgleichrichteranlage entnommen und konnte über einen Trennumschalter kommutierbar an die beiden Kondensatorplatten gelegt werden. Die Hochspannungsgleichrichteranlage (Fig. 2) war folgendermaßen gebaut: der Wechselstrom des Netzes wurde in die Primärwicklung eines Hochspannungstransformators geschickt; zur Regulierung der Primärspannung diente ein als Drehtransformator geschalteter Asynchronmotor. Die an der Sekundärseite des Transformators

auftretende Wechselspannung wurde dann durch zwei Glühkathodenventile gleichgerichtet. Die Heizstromlieferung der Ventile erfolgte durch zwei Heiztransformatoren. Nach dem Gleichrichter war noch eine Kondensatorenbatterie von 0,2 μF zwischengeschaltet. Die am Versuchskondensator auftretende Spannung konnte an einem Drehspulinstrument (V_1) mit Vorwiderstand und an einem statischen Instrument (V_2) abgelesen werden. Neben dieser Anlage stand für die Spannungslieferung noch ein durch einen Drehstrommotor angetriebener Gleichstromgenerator zur Verfügung. Dieses Aggregat lieferte eine Spannung bis zu 1200 Volt. Die Spannung konnte durch Variieren der Fremderregung reguliert werden.

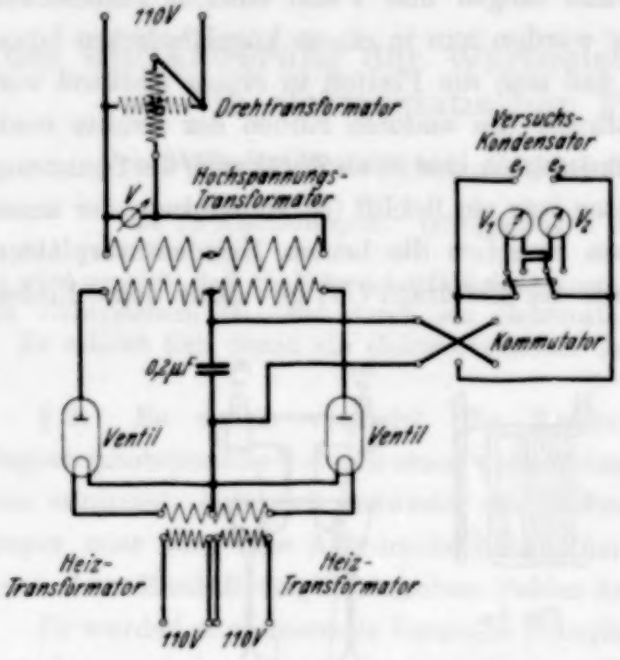


Fig. 2.

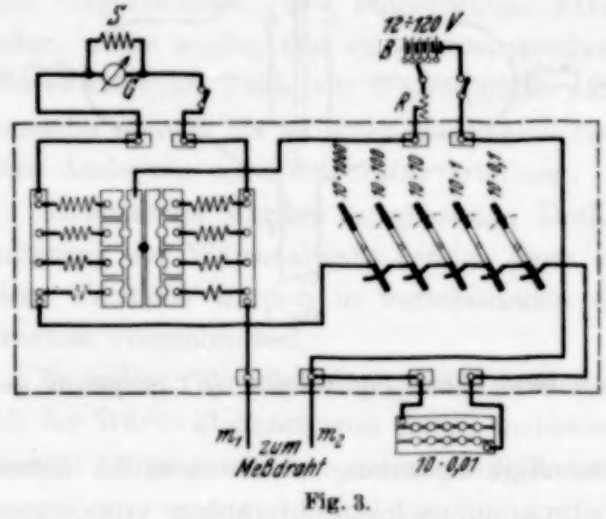


Fig. 3.

Zur genauen Messung des Widerstandes des Meßdrahtes diente folgende Anordnung (Fig. 3).

Eine fünfdekadige Doppelkurbelmeßbrücke, die sowohl als Wheatstone- wie auch als Thomsonbrücke geschaltet werden konnte, wurde zwecks Erhöhung der Meßgenauigkeit noch mit einer sechsten Dekade, die als Stöpseldekade ausgebildet war, versehen.

In der Brücke befand sich ein Spiegelgalvanometer mit Lichtzeigerablesung; dieses hatte eine Empfindlichkeit von 14×10^{-9} Amp. bei einem Skalenabstand von 1,5 m. Als Meßbatterie (B) diente eine Akkumulatorenbatterie mit Spannungen von 12 bis 120 Volt. Der Meßstrom wurde über

Schiebewiderstände (R) reguliert und an einem Millivoltmeter mit Shunt abgelesen. Die Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers konnte noch durch einen Nebenschluß (S) verringert werden.

Zur Evakuierung des Versuchskondensators diente eine Rotationskapselpumpe (P), die über eine Rückschlagflasche (Q) an einen 8 Liter fassenden Rezipienten (R) angeschlossen war (Fig. 4). An diesem Rezipienten war ein kleines geschlossenes Manometer (m) angebracht, außerdem war noch ein großes offenes Manometer (M) angeschlossen. Über ein Trockengefäß (T_1) ging dann die Leitung direkt zum Versuchskondensator. Vor dem Rezipienten war noch ein Ansatz mit Hahn und eine weitere Trocknung (T_2) für das einzulassende Gas angebracht.

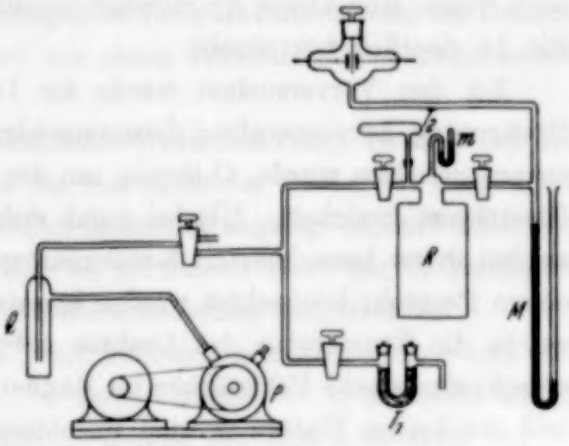


Fig. 4.

§ 3. Die eigentliche Meßmethode war im Prinzip die von Schleiermacher[1]) angegebene und in der Regel für die meisten Bestimmungen von Wärmeleitfähigkeiten verwendete.

Bei dieser Methode wird ein blanker Draht, der sogenannte Meßdraht durch einen durchgeschickten Strom, den sogenannten Meßstrom, erhitzt; durch Messung des Widerstandes des Drahtes läßt sich nun, da der Temperaturkoeffizient des Materials bekannt ist, seine Temperatur bestimmen. Diese ist, bei sonst gleichen Verhältnissen, bei verschiedenen Gasen, je nach ihrer Wärmeleitfähigkeit, verschieden.

Bei den vorliegenden Versuchen lag der Meßdraht in einem Zweig der als Wheatstonebrücke geschalteten oben erwähnten Meßanordnung. Der Draht selbst war blanker Kupferdraht von 0,05 mm Durchmesser; Kupfer wurde gewählt, weil dieses Material einen großen Temperaturkoeffizienten besitzt und infolgedessen noch kleine Änderungen der Temperatur eine relativ große Widerstandsänderung zur Folge haben. Der Draht wurde trotz der sehr schwierigen Behandlung deshalb so dünn genommen, weil dadurch der Meßstrom nicht allzu groß genommen werden mußte; ein zu großer Meßstrom wäre wegen der begrenzten Belastbarkeit der Meßbrücke nicht zulässig gewesen; auch war gerade bei diesen Ab-

[1]) A. Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, 623, 1888.

messungen des Drahtes (etwa 100 cm Länge bei einem Durchmesser von 0,05 mm) und einem Meßstrom von durchschnittlich 0,3 Amp. der Widerstand in einer derartigen Größenordnung, die eine möglichst gute Ausnutzung der Brückenempfindlichkeit ermöglichte.

Es sei hier noch auseinandergesetzt, warum der Meßdraht, wie schon eingangs erwähnt, in achterförmigen Schleifen gewickelt war und außerdem noch durch eine kleine Spiralfeder gespannt gehalten wurde, wie dies aus Fig. 1a deutlich hervorgeht.

Bei den Vorversuchen wurde der Draht, der wegen der durch die Erwärmung hervorgerufene Längsausdehnung durch eine Spiralfeder gespannt gehalten wurde, O-förmig um die beiden Schenkel des U-förmigen Glasträgers gewickelt. Hierbei ergab sich jedoch, daß sich die Drahtteile zu den ihnen benachbarten Kondensatorplatten hinbogen, was direkt mit einem Fernrohr beobachtet werden konnte. Durch diese Lageveränderung wurde die Temperatur des Drahtes naturgemäß geändert. Auch durch verschieden starke Feldstärken im Raume zwischen der Ebene des Drahtes und den beiden Platten wurden Durchbiegungen hervorgerufen. Um diese Durchbiegungen weitgehendst herabzusetzen, wurde der gespannt gehaltene Draht in achterförmigen Schleifen auf das Gestell aufgewickelt. Durch die Art der Wicklung sowie durch die Spannfeder wurde diese Durchbiegung auf ein Minimum reduziert; außerdem wurde die Änderung der Wärmeabgabe durch die noch verbleibende Durchbiegung genau ausgemessen und bei allen Messungen berücksichtigt.

§ 4. Zunächst wurde der Träger mit dem darauf gewickelten Draht genau zwischen die beiden Platten gebracht, sodann der Schliff des Kondensators sowie alle Hähne der Apparatur gut abgedichtet. Dann wurde die Pumpe in Tätigkeit gesetzt und möglichst gut evakuiert, worauf das zu untersuchende Gas eingelassen wurde; dieses Auspumpen und Einlassen wurde mehrere Male vorgenommen, um das betreffende Gas bzw. Substanz in gasförmigem Zustand, möglichst rein im Versuchskondensator zu haben. Die Trocknung der Apparatur wurde entweder mit Phosphorpentoxyd (P_2O_5) oder mit Kaliumhydroxyd (KOH), je nach dem gerade zu untersuchenden Gas durchgeführt. Außerdem wurde das Gas vor dem Einlassen noch separat getrocknet.

Sodann wurde der Meßstrom eingeschaltet und gewartet, bis die Temperatur und somit auch der Widerstand des Drahtes einen stationären Zustand erreicht hatten; dies dauerte zumeist über eine halbe Stunde. Erst nach Eintreten dieses Zustandes konnte mit der eigentlichen Messung begonnen werden.

Zunächst wurde die Empfindlichkeit bestimmt, welcher Vorgang vor jeder einzelnen Messung wiederholt werden mußte. Zu diesem Zweck wurde die Brücke so abgestimmt, daß durch das Galvanometer kein Strom floß. Sodann wurde die Brücke um eine Einheit der letzten Stelle verstimmt und der Ausschlag des Galvanometers abgelesen. Es war nun leicht zu berechnen, welcher Temperaturänderung des Drahtes diese Änderung des Widerstandes und weiter, einer wie großen Temperaturänderung des Drahtes ein Ausschlag des Galvanometers um einen Teilstrich der Galvanometerskala entsprochen hätte.

Hierauf wurde der augenblickliche Widerstand des Drahtes an der Brücke wieder eingestellt, so daß das Galvanometer wieder auf Null stand. Nun wurde an die Kondensatorplatten Spannung angelegt und der Ausschlag des Galvanometers abgelesen. Der so gefundene Wert der Widerstandsänderung wurde dann in die Temperaturänderung umgerechnet.

Es wurden in der Regel von jeder Substanz eine Spannungs- und eine Druckkurve aufgenommen, d. h., es wurde einmal bei konstantem Druck die Spannung bzw. bei konstanter Spannung der Druck variiert.

Die Versuche wurden zuerst in Luft, Stickstoff und Kohlensäure vorgenommen. Daraufhin wurden Gase bzw. Substanzen nach ihrem elektrischen Moment, dem Dipolmoment[1]) ausgewählt.

Es sind jedoch die meisten Substanzen mit relativ großem Dipolmoment nur in festem oder flüssigem Zustand vorhanden, ein Umstand, der zu ziemlichen Schwierigkeiten hinsichtlich der Auswahl führte. Als einziger, bei einer Temperatur von 20° und Atmosphärendruck gasförmiger Stoff mit einigermaßen großem Dipolmoment kam nur Ammoniak in Betracht, bei dem zum erstenmal die Änderungen des Wärmeübergangs unter dem Einfluß des elektrischen Feldes deutlich sichtbar wurden.

Die weiteren Versuche wurden mit Flüssigkeiten vorgenommen, die zum Verdampfen gebracht wurden. Da es sich durchweg um Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt handelte, war dadurch das Druckintervall für die Messungen nach oben begrenzt. Auch die Spannungen waren, insbesondere bei den niedrigeren Drucken, durch das Auftreten des Glimmlichts nach oben hin begrenzt.

Bei Auftreten des Glimmlichts zeigte sich eine von den bisherigen Erscheinungen deutlich verschiedene[2]).

---

[1]) P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig, Hirzel 1929.

[2]) Nach einer vorübergehenden Erwärmung des Versuchsdrahts durch das Glimmlicht zeigte sich nach Abschalten der Entladung eine nach einer Stunde etwa noch wahrnehmbare Vergrößerung der Temperatur des Meßdrahtes, die

In den Druckintervallen, in denen kein Glimmlicht auftrat, war die Höchstspannung durch die jeweilige Überschlagsspannung gegeben.

Bei allen Versuchen wurde die Temperatur des Außenraumes möglichst konstant auf 20° C gehalten.

§ 5. Zunächst wurden, wie schon erwähnt, die Messungen in Luft und im Anschluß daran in Stickstoff (N) und Kohlensäure (CO_2) durchgeführt. Bei diesen drei Gasen wurde zunächst ein Druckintervall zwischen 750 und 300 mm Hg untersucht, wobei die Spannung bei 1800 Volt konstant gehalten wurde; die Ergebnisse zeigt Fig. 5.

Unter 300 mm Druck waren Ausschläge nicht mehr einwandfrei feststellbar.

Nun wurde von den drei Gasen die Spannungskurve aufgenommen, die Spannung wurde von 1800 bis 4000 Volt variiert, wobei der Druck bei 300 mm Hg konstant gehalten wurde; Fig. 6 zeigt die Resultate.

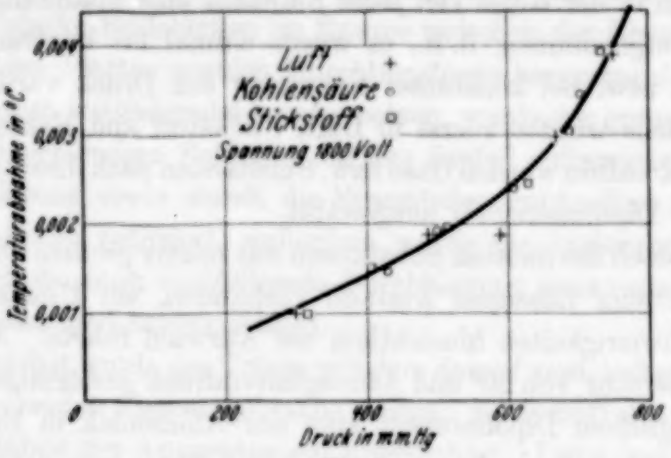


Fig. 5.

Wie schon aus den Kurven Fig. 5 und 6 ersichtlich, sind die Ausschläge bei diesen drei Substanzen ziemlich gleich. Es soll jedoch nicht mit aller Gewißheit behauptet werden, daß diese, im Vergleich mit den später untersuchten Substanzen äußerst kleinen Ausschläge, durch die vorerwähnte Durchbiegung allein bedingt sind.

Die Empfindlichkeit betrug pro Millimeter Skalenausschlag 5,3 $\times 10^{-5}$ Ohm oder $6{,}57 \cdot 10^{-4}$ Grad.

---

langsam abnahm. Eine analoge Erscheinung, wenn auch in kleinerem Ausmaße, zeigte sich bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Es ließ sich zeigen, daß die so lange Zeit andauernde Erwärmung zumindest nur zu einem Teil auf die Joulesche Wärme zurückzuführen ist. Die Untersuchungen dieser von Herrn G. Groetzinger zum erstenmal beobachteten Erscheinung sind noch nicht vollständig abgeschlossen und werden in dieser Zeitschrift mitgeteilt werden.

Es seien nun die Meßresultate der weiter untersuchten Gase angegeben: es handelte sich hierbei um folgende Stoffe: Ammoniak (NH_3), Äthylchlorid (C_2H_5Cl), Aceton (CH_3COCH_3), und Chloroform ($CHCl_3$). Von diesen Substanzen — durchweg solchen mit von Null verschiedenem elektrischen Moment — wurden komplette Spannungs- und Druckkurven aufgenommen, letztere allerdings nur soweit, als dies der Siedepunkt der betreffenden Substanz zuließ.

In den folgenden zwei Tabellen seien bei Äthylchlorid die Galvanometerausschläge, die Widerstandsänderung und die daraus berechnete Änderung der Drahttemperatur einerseits bei konstanter Spannung und

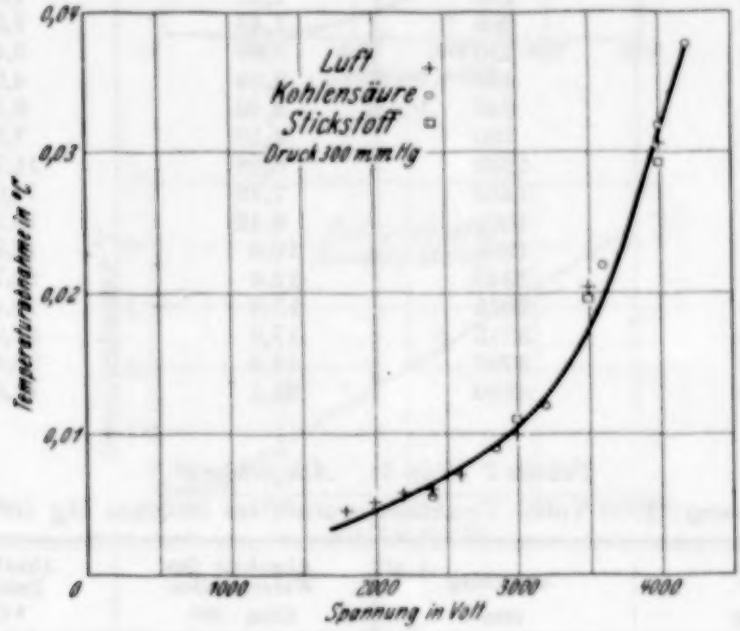


Fig. 6.

veränderlichem Druck (Tabelle 2, in Fig. 8 in einem Koordinatensystem graphisch aufgetragen), andererseits bei konstantem Druck und variabler Spannung wiedergegeben (Tabelle 1 bzw. Fig. 7).

Von den anderen untersuchten Substanzen sind die gefundenen Werte nur in graphischer Darstellung wiedergegeben, und zwar je eine Spannungs- und Druckkurve von Ammoniak, Aceton und Chloroform (Fig. 9, 10, 11, 12, 13 und 14). Die Temperatur des Drahtes betrug in Ammoniak bei einem Druck von 300 mm Hg 126° C, in Aceton bei einem Druck von 175 mm Hg 135° C und in Chloroform bei einem Druck von 175 mm Hg 153° C. Von vier weiteren Substanzen wurden nur die für eine Zusammenstellung (Fig. 15 und Tabelle 3) notwendigen Werte gemessen. Es handelte sich um Äthyläther, Methylenchlorid, Isopropylchlorid und Acetaldehyd.

Tabelle 1 (Fig. 7). Äthylchlorid.
Druck: 300 mm Hg. *Drahttemperatur*: 109° C.

Spannung Volt	Ausschlag mm	Abnahme des Widerstandes Ohm · 10^2	Abnahme der Temperatur ° C · 10
400	1	0,0054	0,0097
600	8	0,0432	0,077
800	15	0,081	0,140
1000	20	0,108	0,194
1200	33	0,178	0,320
1400	48	0,259	0,566
1600	80	0,432	0,786
1800	160	0,864	1,56
2000	200	1,08	1,94
2200	265	1,43	2,57
2400	350	1,89	3,40
2600	480	2,59	4,66
2800	640	3,46	6,23
3000	760	4,10	7,38
3200	1200	6,48	11,7
3400	1440	7,78	14,0
3600	1560	8,42	15,2
3800	1950	10,5	18,9
4000	2340	12,6	22,7
4200	2925	15,8	28,4
4400	3315	17,9	32,2
4600	3703	18,9	35,8
4800	4290	23,1	41,6

Tabelle 2 (Fig. 8). Äthylchlorid.
Spannung: 1800 Volt. *Drahttemperatur*: *bei* 304 mm Hg 108° C.

Druck mm Hg	Ausschlag mm	Abnahme des Widerstandes Ohm · 10^3	Abnahme der Temperatur ° C · 10^2
754	403	21,8	41,5
709	390	21,1	40,1
662	370	19,9	37,8
591	315	16,0	30,4
550	280	15,1	28,7
493	260	14,0	26,6
449	250	13,5	25,7
403	234	12,6	23,9
357	180	9,72	18,5
304	162	8,75	16,6
249	102	5,51	10,5
200	64	3,46	6,57
150	33	1,78	3,38
137	22	1,18	3,24
125	13	0,702	1,33
113	9	0,486	0,923
99	8	0,422	0,802
84	7	0,378	0,718
74	5	0,270	0,513

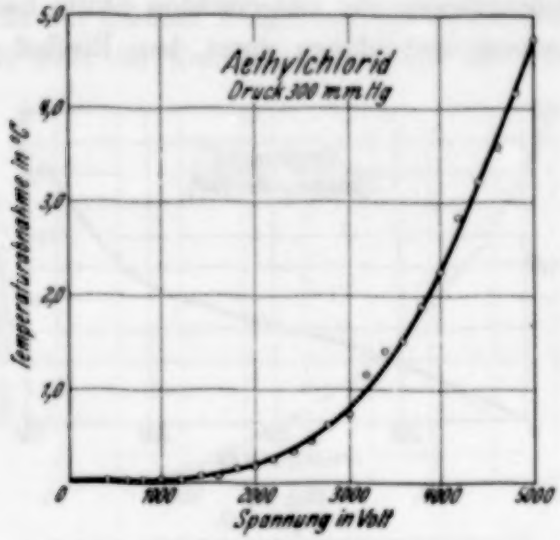


Fig. 7.

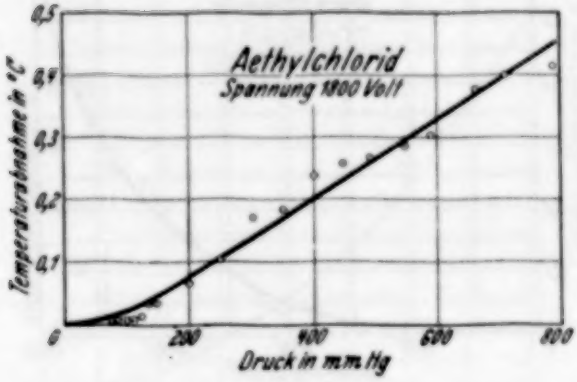


Fig. 8.

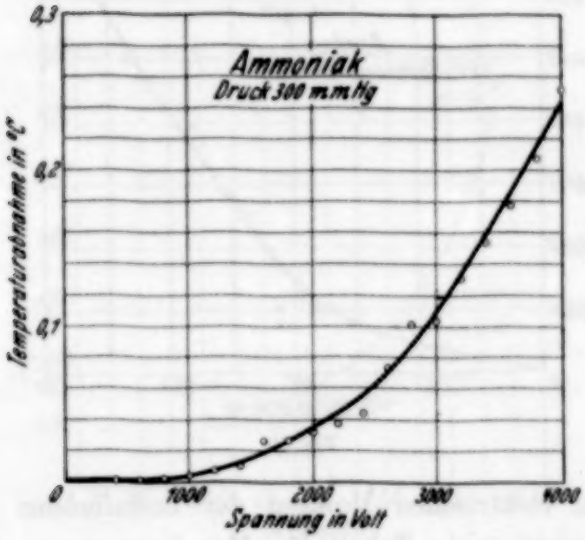


Fig. 9.

§ 6. Die Meßergebnisse der untersuchten Stoffe haben gezeigt, daß zwischen den Temperaturabnahmen unter dem Einfluß des elektrischen

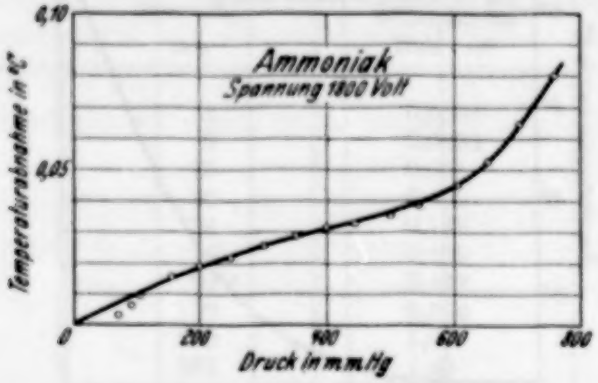


Fig. 10.

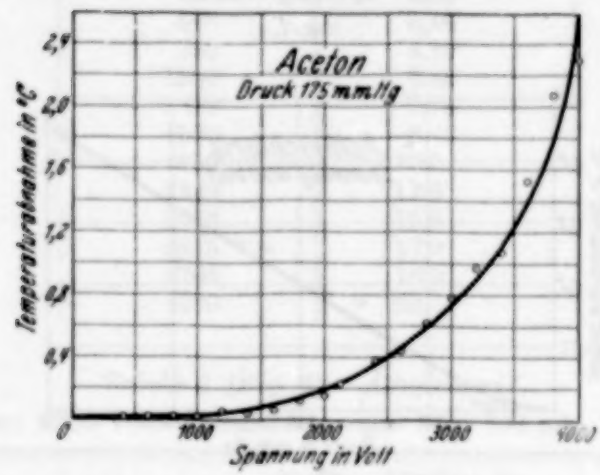


Fig. 11.

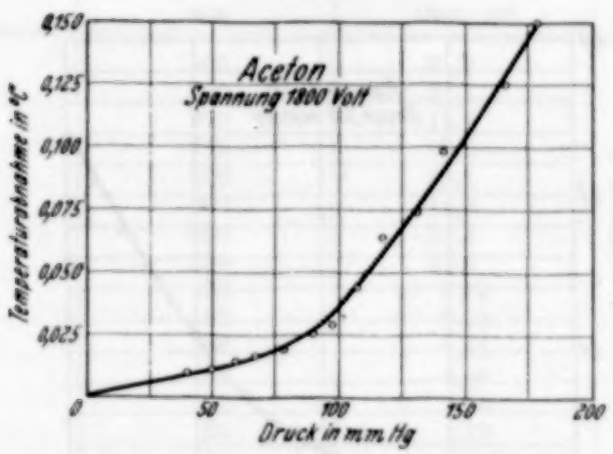


Fig. 12.

Feldes und dem elektrischen Moment der betreffenden Substanz eine Abhängigkeit besteht (siehe Tabelle 3). Man kann sagen, daß zu höheren

Dipolmomenten immer größere Temperaturabnahmen gehören; mit einiger Annäherung läßt sich die Temperaturabnahme als Funktion von dem

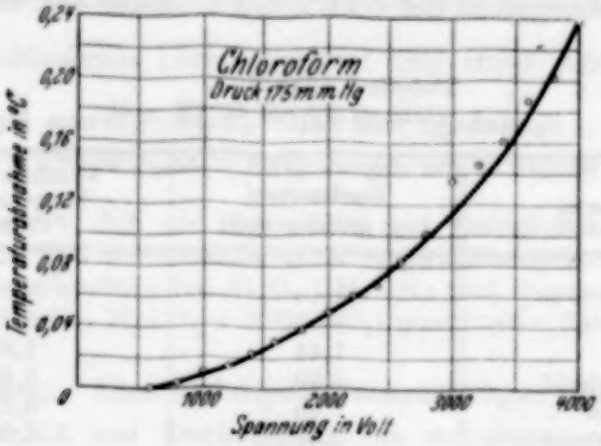


Fig. 13.

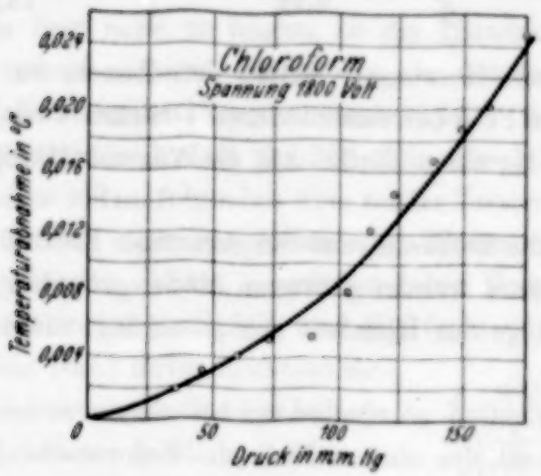


Fig. 14.

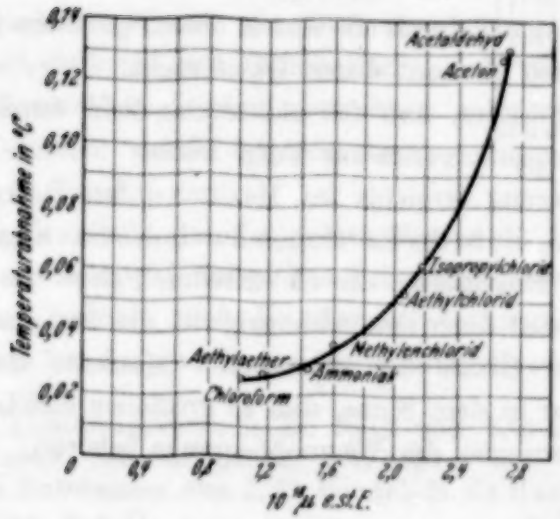


Fig. 15.

Dipolmoment darstellen, wobei m das elektrische Moment in 10^{-18} elst. Einh. bedeutet, und es zeigt die in Fig. 15 gezeichnete Kurve ungefähr eine quadratische Abhängigkeit des elektrischen Moments von der Temperaturabnahme.

Tabelle 3 (Fig. 15).

Spannung: 1800 Volt. *Druck*: 175 mm Hg.

Material	Dipolmoment $m \cdot 10^{18}$ elst. Einh.	Abnahme der Temperatur $^0C \cdot 10^2$
Chloroform	1,10	2,47
Äthyläther	1,22	2,57
Ammoniak	1,44	2,82
Methylenchlorid . .	1,59	3,48
Äthylchlorid . . .	2,06	5,22
Isopropylchlorid . .	2,18	6,09
Aceton	2,71	12,8
Acetaldehyd . . .	2,72	13,0

§ 7. Vorliegende Messungen hatten den Zweck, zu untersuchen, ob ein elektrostatisches Feld bei verschiedenen Drucken zwischen einer Atmosphäre und 10 mm Hg einen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit irgendeines Gases habe.

Es ergab sich die Tatsache, daß ein derartiger Einfluß bei Luft, Stickstoff und Kohlensäure nur in geringem Maße gefunden werden konnte, dessen Ursache infolge der Kleinheit der Ausschläge nicht klar festgestellt werden konnte.

Ein größerer Einfluß wurde jedoch bei sieben anderen untersuchten Materialien festgestellt, die ein von Null erheblich verschiedenes elektrisches Moment aufweisen[1]). Daraus folgt, daß der Einfluß des elektrischen Feldes auf den Wärmeübergang durch ein Gas in einem gewissen Zusammenhang mit dem elektrischen Moment dieses Gases steht.

Es zeigte sich weiter, daß das elektrische Feld durchweg eine Verbesserung des Wärmeübergangs zur Folge hatte.

Diese Verbesserung erreichte im Maximum den Betrag von 0,82%, mit anderen Worten, die in der Zeiteinheit durch das Gas abgeführte Wärmemenge stieg durch Einschalten des elektrischen Feldes um diesen Betrag.

Weiter ergab sich noch eine Abhängigkeit der Änderung des Wärmeübergangs von der Größe des elektrischen Moments der betreffenden Substanz, und zwar in dem Sinne, daß zu größerem elektrischen Moment auch größere Änderungen des Wärmeübergangs gehören.

[1]) P. Debye, l. c.

Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. II[1]).

Einfluß verschiedener Lösungsmittel und ihrer Ablösungsformen.

Von **Ernst Rexer** in Halle a. S.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1931.)

Es wird festgestellt, daß die Plastizitäts- und Festigkeitszunahmen belasteter abgelöster NaCl- und KJ-Kristalle unter vergleichbaren Versuchsbedingungen für verschiedene physikalische (H_2O, CH_3OH) und chemische Lösungsmittel (100% H_2SO_4, H_2SO_4 + 25% SO_3) quantitativ übereinstimmen.

1. Einleitung. Allen bisherigen Untersuchungen über die wesentlich erhöhte Plastizität und Zugfestigkeit von unbelastet oder belastet abgelösten Steinsalzstäbchen ist unter anderem als lösendes Agens gemeinsam das *Wasser*. Es liegt nahe zu fragen, ob die Mitwirkung von Wasser als *alleinige* oder neben anderen wenigstens als *notwendige* Voraussetzung für diese Festigkeitserscheinungen anzusehen ist. Bei Verwendung von wasserfreien Lösungsmitteln läßt sich die erste dieser Fragen relativ leicht entscheiden, und es soll im folgenden über solche Versuche berichtet werden.

Für NaCl konnte kein geeignetes, von Wasser freies, *physikalisches* Lösungsmittel gefunden werden, es wurden daher Versuche mit den *chemischen* Lösungsmitteln 100% H_2SO_4 und $H_2SO_4 + 25\%$ SO_3[2]) angestellt, in denen sich das NaCl unter Reaktion zersetzt. Um auch verschiedene *physikalische* Lösungsmittel untersuchen zu können, wurden Versuche an KJ-Kristallen ausgeführt, die sowohl in Wasser wie auch in absolutem Methylalkohol gut löslich sind.

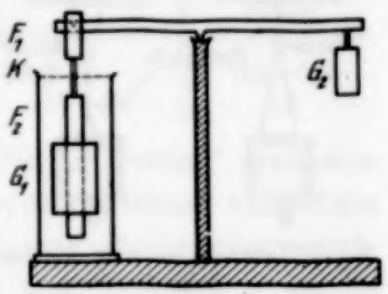


Fig. 1. Versuchsanordnung.

2. Versuchsanordnung. Aus versuchstechnischen Gründen wurde folgende Anordnung (Fig. 1) benutzt.

Die Kristalle wurden in die beiden Fassungen F_1 und F_2 zentrisch eingekittet, von denen die untere das Belastungsgewicht G_1 trägt. Dieses wurde stets so gewählt, daß die Gesamtbelastung bei allen Versuchen 72 g betrug, wie bei den von Heine angestellten Bewässerungsversuchen[3]).

---

[1]) I. Teil (Ablösungsversuche an NaCl und KCl in ruhendem Wasserspiegel): U. Heine, ZS. f. Phys. **68**, 591, 1931.

[2]) Reinste Substanzen von J. D. Riedel-E. de Haen, Seelze.

[3]) U. Heine, a. a. O.

Nach dem Zerreißen wurde die obere Kristallhälfte k durch das Gegengewicht G_2 selbsttätig aus der Flüssigkeit herausgehoben und konnte nach sofortiger Trocknung mit absolutem Alkohol weiter untersucht werden. Die plastischen Verlängerungen wurden mittels einer an der Fassung F_2 angebrachten Marke mikroskopisch beobachtet.

Die benutzten Salze sind in der Tabelle 1 zusammengestellt; ihre Bezeichnungen entsprechen den bereits in früheren Arbeiten verwendeten. Sämtliche Versuche wurden mit Würfelspaltstäbchen ausgeführt, die Zugrichtung lag demnach stets senkrecht zu einer Würfelebene.

Tabelle 1. Übersicht über die verwendeten Kristalle.

Bezeichnung	Salzart	Fundort bzw. Herkunft	Trockenfestigkeit in g/mm²	Optische Beschaffenheit
7 I	NaCl	Kaliforschungsanstalt Berlin	300	vollkommen
8	NaCl	Heilbronn	328	„
10 I	NaCl	Stassfurt	422	„
KJ	KJ	Schmelzfluß	200	„

3. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Bewässerungsfestigkeit. Vorversuche über die Zugfestigkeit des NaCl unter H_2SO_4 ergaben von den bisherigen Wasserversuchen abweichende Verhältnisse und es war daher notwendig, analoge Versuchsbedingungen bei bewässerten Kristallstäbchen zu erproben.

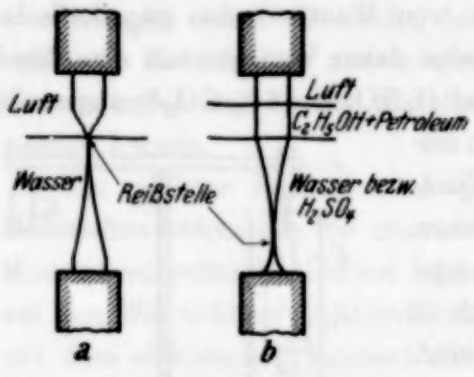


Fig. 2. Ablöseform und Reißstelle von Salzkristallen.
a) Im normalen Wasserzerreißversuch; Reißen in der Wasseroberfläche.
b) Im Wasserzerreißversuch mit Überschichtung von C_2H_5OH und Petroleum bzw. im H_2SO_4-Zerreißversuch; Reißen im Innern des Wassers.

a) Die Ablöseform und Lage der Reißstelle. Während bei der normalen Wasserablösung das belastete Stäbchen *in der Wasseroberfläche* am stärksten abgelöst wurde und daselbst schließlich zerreißt (Fig. 2a), geschieht dies bei H_2SO_4 infolge der eintretenden HCl-Entwicklung in der Nähe der unteren Fassung (Fig. 2b). Es mußte deshalb versucht werden, auch bei Wasserablösung der Fig. 2b ähnliche Verhältnisse zu bekommen, um einen eventuellen Unterschied der Reißfestigkeit beider Fälle festzustellen. Dies gelang durch Überschichten des Wassers mit einer Mischung von Alkohol und Petroleum (Verhältnis 1 : 4). Nunmehr zerrissen die Stäbchen auch beim Wasserversuch *im Innern der Flüssigkeit.*

Als Vorteil dieser Anordnung mag hervorgehoben werden, daß die zur Messung des Reißquerschnitts benutzte obere Kristallhälfte während des selbsttätigen Heraushebens aus dem Versuchsgefäß sofort durch den Alkohol getrocknet wird, der ursprüngliche Reißquerschnitt also noch rascher als bisher vor einer Verminderung durch weitere Ablösung bewahrt wird. Bei „Ablösung" unter H_2SO_4 war ein Überschichten in dieser Weise unmöglich wegen der stattfindenden Reaktion, andererseits aber auch nicht nötig, da die Lösungsgeschwindigkeit von NaCl in H_2SO_4 bedeutend geringer ist als die von NaCl in H_2O (siehe Tabelle 5).

Der Übergang von der Anordnung Fig. 2a (kurz mit „oben" bezeichnet) zur Anordnung Fig. 2b („unten") hatte beim Wasserversuch einen wesentlichen Anstieg der Festigkeit, sowie der plastischen Verlängerung der Kristalle zur Folge (Tabelle 2). Ferner zeigte sich, daß die bereits von G. Sperling genauer verfolgte Drehung der Reißebene gegen die Zugrichtung[1]) bei der Anordnung Fig. 2b ebenfalls zunimmt. Als Maß für die Festigkeit ist im folgenden mit Sperling immer die Normalspannung senkrecht zur Reißfläche angegeben. Als Reißwinkel φ wird der Winkel zwischen der Zugrichtung und der Normale auf die Reißfläche bezeichnet, die plastische Verlängerung ist in Millimetern angegeben.

Tabelle 2. Festigkeit unter Wasser gerissener NaCl-*Spaltstäbchen. Salz Nr. 10 I, Trockenfestigkeit 422* g/mm².

Lage des Reißquerschnittes	Normalfestigkeit in g/mm²		Reißwinkel φ in Graden	Plastische Verlängerung in mm
	Mittelwert[2])	Maximalwert		
„Oben" (Fig. 2a)	4530 ± 10%	5150	10	0,2—0,3
„Unten" (Fig. 2b)	8920 ± 13%	10400	15—20	0,5

Es ist naheliegend, die höhere Reißfestigkeit der „unten" gerissenen Stäbchen zurückzuführen auf die erheblich symmetrischere Ablöseform der Stäbchen, wie sie in Fig. 2b angedeutet ist; sie wird offenbar eine wesentlich geringere Inhomogenität der Verformung und Verfestigung als im Falle der Fig. 2a zur Folge haben. Die symmetrische Ablöseform macht unmittelbar verständlich, daß die plastischen Verlängerungen hier etwa doppelt so groß als bei unsymmetrischer Gestalt ausfallen; warum hier auch die Normalfestigkeit und der Reißwinkel etwa auf das Doppelte ansteigen, kann nicht ohne weiteres gedeutet werden.

[1]) G. Sperling, erscheint in der ZS. f. Phys. 1931.

[2]) Die Messungen ergaben hier und im folgenden wie bei Heine (a. a. O.) mitunter stark verschiedene Einzelwerte, deren Häufungsstelle indes stets bei den Maximalwerten liegt. Die angeführten Mittelwerte sind jeweils nur für die Einzelwerte dieser Häufungsgruppe berechnet worden.

b) Trocknung der Kristalle. Bei Verwendung von wasserfreien Lösungsmitteln war es wichtig, auch eventuell von vornherein im Kristall vorhandenes Wasser für den Lösungsvorgang auszuschließen. Die Stäbchen mußten also vor Verwendung getrocknet werden, sei es durch P_2O_5 im evakuierten Exsikkator oder durch vorherige Temperung. Um nicht alle Stäbchen diesem Prozeß unterziehen zu müssen, wär es nötig, den Einfluß von Trocknung und Temperung genauer zu untersuchen, dies um so mehr, als dieser Einfluß für die verschiedenen Steinsalzarten verschieden sein dürfte[1]). Bei Temperung ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 3. Festigkeit unter Wasser gerissener NaCl-*Spaltstäbchen. Salz 10 I, Trockenfestigkeit 422* g/mm².

Thermische Behandlung	Normalfestigkeit in g/mm²		Plastische Verlängerung mm
	Mittelwerte	Maximalwerte	
Unbehandelt	11 400 ± 13%	12 800	0,5
8 Std. bei 760° C	11 100 ± 8%	12 000	0,55

Bei Salz 10 I waren also ungetemperte und getemperte Salze durchaus vergleichbar. Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß das Trocknen der Kristalle über P_2O_5 bei Salz 7 I einen deutlichen Unterschied bewirkte, derart, daß die getrockneten Stäbchen eine höhere Festigkeit ergaben.

c) Kittart und Bewässerungshöhe. Der gewöhnlich zum Einkitten der Stäbchen verwendete Siegellack war bei „H_2SO_4"-Ablösung nicht brauchbar, da H_2SO_4 den Siegellack zerstört; als geeignet erwies sich Wismuteinkittung. Wismut dehnt sich beim Erstarren aus, während Siegellack sich zusammenzieht, so daß bei Wismuteinkittung der Kristall durch „Druck" in der Fassung gehalten wird. Bei Verwendung von Siegellack wird der Kristall durch „Zug" gehalten. Ein Teil der Versuche war mit Siegellackeinkittung durchgeführt, und so war es notwendig, Vergleichsversuche für beide Einkittungsbedingungen vorzunehmen. Einige der Vorversuche wiesen ferner bei fast unveränderter Festigkeit auf eine Abhängigkeit der plastischen Verlängerungen von der benetzten Länge des Kristallstäbchens hin, so daß auch diesbezüglich Vergleichsversuche erwünscht waren.

In der Tabelle 4 sind die Festigkeiten der „unten" gerissenen Kristalle mit den Versuchsnummern 1, 2, 4, und 5 wieder durchweg höher als die der „oben" gerissenen 3 und 6, wobei das Verhältnis „oben" zu „unten" wieder etwa 1 : 2 beträgt. Die Zerreißfestigkeit bei Wismuteinkittung

[1]) Siehe hierzu U. Heine u. G. Sperling, a. a. O.

Tabelle 4. Festigkeit unter Wasser gerissener NaCl-*Spaltstäbchen. Salz 10 I, ungetempert, Trockenfestigkeit 422* g/mm².

Nr. der Versuchsreihe	Kitt	Benetzte Länge in mm	Lage des Reißquerschnitts	Normalfestigkeit in g/mm²		Streckgrenze in g/mm², Minimalwerte	Reißwinkel in Graden	Plastische Verlängerung in mm
				Mittelwerte	Maximalwerte			
1	Bi	9	„unten"	10 100 ± 12%	11 200	470	18	2,2 max. 3,4
2	Bi	3	„unten"	11 400 ± 13%	12 800	525	25	0,5
3	Bi	2,5	„oben"	4500 ± 10%	5 050	—	10	0,2
4	Sieg.	10	„unten"	8760 ± 14%	10 000	330	15	1,9
5	Sieg.	3	„unten"	9100 ± 14%	10 400	300	19	0,5
6	Sieg.	3	„oben"	4550 ± 10%	5 100	1100	11	0,3

erweist sich als etwas höher gegenüber den Werten mit Siegellackeinkittung. Es ist wahrscheinlich, daß die verschiedene Beanspruchung der Kristalle durch die beiden Kittarten tatsächlich einen direkten Einfluß nimmt, denn es fiel auf, daß die Ablösefiguren von 1 und 4, 2 und 5 und 3 und 6 durchaus gleichartig waren, wobei aber nur zwischen 3 und 6, bei denen die Reißstelle am weitesten entfernt von einer Einkittstelle liegt, kein Unterschied in den Zerreißwerten auftritt.

Bei großer benetzter Länge waren die am stärksten abgelösten Teile der Stäbchen von größerer Länge und nahezu von zylindrischer Beschaffenheit, womit die gefundenen viel größeren plastischen Verlängerungen zusammenhängen.

Der Beginn deutlicher plastischer Verlängerung wurde wie bei Heine[1]) ermittelt. Die so für die *Streckgrenze* errechneten Minimalwerte sind zum Teil sicher über der Trockenstreckgrenze des Salzes 10 I gelegen. Der Grund für die gelegentlich großen Unstimmigkeiten dürfte in der hier nur mangelhaften Erfassung des Anfangspunktes der Dehnung zu suchen sein. Wie Sperling[2]) zeigen konnte, stimmen Trocken- und Bewässerungsstreckgrenze bei objektiver Registrierung der Dehnung ausgezeichnet überein, so daß dasselbe Verhalten auch hier zutreffen dürfte.

4. Vergleich der Festigkeit von NaCl-*Spaltstäbchen in* H_2O, *100%* H_2SO_4 *und* $H_2SO_4 + 25\%$ SO_3. Nachdem durch die vorstehend berichteten Versuche entsprechend der Fig. 2b auch für den Bewässerungsversuch die Ablöseformen verwirklicht sind, die bei den geprüften *chemischen* Lösungsmitteln auftreten, sollen die mit H_2O, 100% H_2SO_4 und $H_2SO_4 + 25\%$ SO_3 bei Steinsalz erhaltenen Resultate an Hand der Tabelle 5 wiedergegeben werden.

[1]) U. Heine, a. a. O.
[2]) G. Sperling, a. a. O.

Tabelle 5. Festigkeit von NaCl-*Spaltstäbchen (Salz 10 1, Trockenfestigkeit 422* g/mm²*), gerissen in* H_2O, *100%* H_2SO_4 *und* $H_2SO_4 + 25\%$ SO_3.

Versuchsreihe Nr.	Lösungsmittel	Benetzungshöhe in mm	Normalfestigkeit in g/mm²		Streckgrenze in g/mm² (Kleinstwerte)	Reißwinkel in Graden	Plastische Verlängerung in mm	Ablösungsgeschwindigkeit in mm/sec	Anzahl der zur Mittelbildung benutzten statistisch vergleichbaren Einzelwerte in %
			Mittelwerte	Maximalwerte					
1	H_2O	3	11400 ± 13%	12800	525	25	0,5	0,0020	65
2	100% H_2SO_4	4,5	11050 ± 11%	12500	720	22	0,45	0,0006	30
3	H_2SO_4 +25% SO_3	4	10900 ± 9%	12000	250	20	0,5	0,0006	50

Die Stäbchen der Versuchsreihen 2 und 3 wurden teils ohne Vorbehandlung, teils nach 24stündiger Trocknung (Temperung) bei 760° C verwendet, wobei die letzteren noch in heißem Zustande (etwa 100° C) eingekittet und warm in die Ablöseapparatur eingehängt wurden. Ein Unterschied in den Zerreißwerten konnte hierbei nicht gefunden werden. Wie die Tabelle weiter zeigt, sind die Normalfestigkeiten aller drei Behandlungsarten innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß. Ebenso stimmen die Neigungswinkel φ der Reißflächen gegen die Zugrichtung und die plastischen Verlängerungen im Mittel überein. Die geringere Ausbeute an statistisch vergleichbaren Einzelwerten bei den Versuchsreihen 2 und 3 dürfte zu erklären sein mit der etwas größeren Benetzungshöhe und der Heftigkeit des chemischen Angriffes, der die Ablösung bewirkt. Die „abgelösten" Stäbchen wiesen hier eine ziemlich rauhe Oberfläche auf, deren Kerbwirkung festigkeitsmindernd gewirkt haben kann.

Die angegebenen Streckgrenzen stellen wieder Minimalwerte dar und stimmen in Anbetracht der bereits erwähnten Unsicherheit ihrer Ermittlungsweise miteinander genügend überein, so daß die Streckgrenze unabhängig von dem benutzten Lösungsmittel mit der Trockenstreckgrenze zusammenfallen dürfte.

5. Vergleich der Festigkeit von KJ-*Spaltstäbchen in* H_2O *und absolutem Methylalkohol.* Für KJ wurde neben Wasser noch absoluter Methylalkohol als wasserfreies physikalisches Lösungsmittel verwendet[1]). Da für CH_3OH kein Überschichten mit einer für KJ unlöslichen Flüssigkeit gelang, wurde für beide Lösungsmittel wieder die Auflösung *im* Flüssigkeitsspiegel (Fig. 2a) benutzt. Reines Wasser als Lösungsmittel wurde nicht verwendet, da

[1]) Für die besondere Herstellung und freundliche Überlassung von absolutem Methylalkohol sind wir Herrn Prof. Dr. C. A. Rojahn, Direktor des pharmazeutischen Instituts der Universität, zu großem Dank verpflichtet.

die Lösungsgeschwindigkeit hierbei so groß war, daß eine genaue Feststellung des Reißquerschnitts unmöglich gewesen wäre. Da KJ in C_2H_5OH nur wenig löslich ist, wurden Gemische von C_2H_5OH und H_2O bis zu einem Verhältnis von 1 : 1 verwendet. Tabelle 6 gibt die Daten der beiden diesbezüglichen Versuchsreihen wieder, ferner Bewässerungsversuche nach dem Verfahren der Fig. 2b. Die Trockenfestigkeit der benutzten KJ-Schmelzflußkristalle beträgt nach W. Schütze rund 200 g/mm².

Tabelle 6. Festigkeit von KJ*-Spaltstäbchen in* H_2O *und absolutem* CH_3OH.

Versuchsreihe Nr.	Lösungsmittel	Benetzungshöhe in mm	Lage des Reißquerschnitts	Normalfestigkeit in g/mm²		Streckgrenze in g/mm²	Reißwinkel in Graden	Plastische Verlängerung in mm	Ablösungsgeschwindigkeit in mm/sec
				Mittelwerte	Maximalwerte				
1	H_2O	2	„oben"	2090 ± 6%	2150	800	0—17	0,2	0,0100
2	CH_3OH abs.	2	„oben"	1850 ± 15%	2050	590	0—10	0,2	0,0025
3	H_2O	2	„unten"	4300 ± 15%	5000	250	0—31	0,7	0,0090

Es fällt zunächst die wesentlich geringere Festigkeitszunahme des KJ gegen die des NaCl auf. An der Realität dieser Verschiedenheit kann nicht gezweifelt werden, da durch die schnelle Ablösung die Reißquerschnitte eher zu klein als zu groß ausfallen dürften. Gitterdrehungen und plastische Verlängerungen haben dagegen die gleiche Größenordnung wie bei NaCl, so daß die niedrigen Zerreißwerte als besondere Materialeigenschaft anzusehen sein dürften.

Wie die Tabelle zeigt, stimmen die Ablösungsfestigkeiten für H_2O (1) und absoluten CH_3OH (2) genügend überein, ebenso die plastischen Verlängerungen, so daß auch hier unter vergleichbaren Bedingungen verschiedene Lösungsmittel zu den gleichen Festigkeitseffekten führen.

Wird beim Wasserzerreißversuch durch Überschichten mit Petroleum und Alkohol das Reißen wieder in die Nähe der unteren Fassung verlegt, so steigt die Reißfestigkeit auf ungefähr das Doppelte an, desgleichen die plastische Verlängerung. Die Verhältnisse liegen auch hierin ebenso wie bei NaCl.

6. Zur Deutung der Ergebnisse. Die in der vorliegenden Arbeit erstmals untersuchten wasserfreien Lösungsmittel, insbesondere $H_2SO_4 + 25\%\ SO_3$, haben bei belastet abgelösten Salzkristallstäbchen mit den Bewässerungsversuchen quantitativ übereinstimmende Plastizitäts- und Festigkeitszunahmen ergeben. Es darf demnach als äußerst unwahrscheinlich gelten, daß dem Wasser für die in Rede stehenden Festigkeitserscheinungen eine singuläre Bedeutung zukommt.

Aus Leitfähigkeitsmessungen[1]) und Ritzhärtebestimmungen[2]) an mit Wasser abgelösten Steinsalzkristallen ist der Schluß gezogen worden, daß hierbei das Wasser in den Kristall eindringt und sein Inneres zumindest vorübergehend verändert. Die hohe Reißfestigkeit unter Wasser ist daher als eine spezifische Verfestigungseigenschaft des wasserhaltigen Kristalls und damit als eine Volumeneigenschaft aufgefaßt worden[3]).

Es wäre also naheliegend, anzunehmen, daß H_2SO_4 und CH_3OH ebenso wie Wasser während des Lösungsvorganges in den Kristall eindringen und dessen Inneres so verändern, daß eine wesentliche erhöhte Plastizität möglich ist, die dann durch Verfestigung zu den erhaltenen großen Dehnungen und hohen Festigkeiten führt. Zur Beurteilung einer derartigen Annahme wäre es wünschenswert, den Einfluß der Ablösung unbelasteter Kristalle auf ihre strukturempfindlichen Eigenschaften auch für wasserfreie Lösungsmittel festzustellen. Die Möglichkeit des Eindringens dürfte im übrigen vom Raumbedarf der Lösungsmittelmoleküle nicht unabhängig sein. Im folgenden seien der Übersicht halber die Molvolumina der verschiedenen Lösungsmittel angegeben, überdies auch für Na-Dampf, dessen Eindringen in Salzkristalle bekanntlich leicht festzustellen ist[4]).

Stoff	H_2O	Na	CH_3OH	H_2SO_4
Molvolumen	18	etwa 20	40	53

Wenn auch keine größenordnungsmäßigen Verschiedenheiten der Molvolumina vorhanden sind, so bestehen für die untersuchten wasserfreien Lösungsmittel doch deutliche Unterschiede. Bemühungen, ein Lösungsmittel mit erheblich größerem Molvolumen aufzufinden, hatten bisher keinen Erfolg.

Herrn Professor Smekal möchte ich auch an dieser Stelle für zahlreiche Ratschläge herzlichst danken.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, August 1931.

[1]) F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.
[2]) E. Schmid u. O. Vaupel, ZS. f. Phys. **62**, 311, 1930.
[3]) Siehe u. a. A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931.
[4]) Vgl. etwa E. Rexer, ZS. f. Phys. **70**, 159, 1931.

Die Beobachtbarkeit in der Diracschen Theorie.

Von **D. Iwanenko** in Charkow.

(Eingegangen am 18. August 1931.)

Einige Folgerungen aus der Mitteilung über die Schrödingersche Zitterbewegung, insbesondere die individuellen Fehler, werden besprochen.

Der allgemeine quantenmechanische Satz, daß die beobachtbaren Werte irgendeiner Größe die Eigenwerte des zugehörigen Operators sind, ist, wie bekannt, in der Diracschen Theorie des Elektrons zum ersten Male durchbrochen; nicht nur wegen der negativen Energien müssen wir hier vorsichtig sein — die anderen Gebiete der Theorie, die Geschwindigkeiten $x_k = c\alpha_k$ z. B. bieten Anlaß zu Schwierigkeiten. Wie man sich auch mit Hilfe der Charakteristiken der Diracschen Gleichung überzeugt, muß $c\alpha_k$ die Partikelgeschwindigkeit des Elektrons darstellen und nicht etwa die Geschwindigkeit der de Broglieschen Wellen usw., so daß die Eigenwerte der Geschwindigkeit $\pm c$ ziemlich unverständlich bleiben.

Die Schrödingersche Analyse hat zu folgenden Ausdrücken für die Geschwindigkeit und die Koordinaten geführt[1]):

$$\left.\begin{aligned} \alpha_k &= \frac{cp_k}{H} + \eta_0 e^{-\frac{4\pi i H t}{h}}, \\ x_k &= a_k + \frac{c^2 p_k t}{H} - \frac{ch}{4\pi i}\eta_0 H^{-1} e^{-\frac{4\pi i H t}{h}}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo alle Größen außer t als Operatoren (η_0 und a_k bedeuten dabei die Anfangswerte bzw. eine Integrationskonstante) aufzufassen sind. Andererseits hat Fock betont, daß die Schrödingersche Zitterbewegung als Folge des zweiten inneren Freiheitsgrades anzusehen ist[2]). Es ist klar, daß der

[1]) E. Schrödinger, Berl. Ber. 1930, S. 418, Nr. 24.
[2]) V. Fock, ZS. f. Phys. **68**, 522, 1931.

zweite innere Freiheitsgrad (der erste ist der Spin) unmittelbar mit der Fähigkeit des Elektrons negative Energien anzunehmen, zusammenhängt. Es war daher vorgeschlagen, eine Mittelung über die Zitterbewegung vorzunehmen und auf diese Weise die Übergänge nach negativen Energiestufen zu verbieten[1]). Damit gewinnen wir auch sogleich für die Geschwindigkeit den gewöhnlichen Wert. Man muß also allgemein die Eigenwerte der *gemittelten Operatoren* als beobachtbare Werte irgendeiner Größe erwarten. Dieses neue Postulat ist gewiß als eine temporäre Maßnahme anzusehen, die uns überhaupt noch die Möglichkeit zuläßt, den Boden der Diracschen Theorie zu behalten. Doch führt der neue Vorschlag auch unabhängig davon zu einigen, nicht unsinngemäßen Resultaten. Erstens hat Schrödinger ganz allgemein gezeigt, welche Größen überhaupt „zittern" und wie man den zitternden Anteil aussondern kann[2]). Sein Vorschlag, den Anteil 'des Operators, der zum Zittern Anlaß gibt, einfach abzuwerfen, ist äquivalent mit dem Postulat der Mittelung. Jeder Operator, der als Polynom des n-ten Grades der Zeit darstellbar ist, hat keinen Zitteranteil, evident ist seine n-te Ableitung nach der Zeit gleich Null, d. h. kommutiert mit der Energie. Jeder mit der Energie antikommutierende Anteil gibt Anlaß zu exponentiellen (in der Zeit) Gliedern, d. h. zum Zittern.

Da die Mittelung einen bestimmten Anteil des Operators abwirft, so begehen wir dabei einen sozusagen „individuellen Fehler" (im Gegensatz zu den miteinander paarweise verknüpften Fehlern in den Heisenbergschen Relationen). Wir haben somit also eine allgemeine Methode, die Größen zu erkennen, welche mit den individuellen Fehlern zu versehen sind und können auch leicht den Wert des Fehlers finden (er ist durch die Amplitude des zitternden Anteiles gegeben). Für die Koordinate erhalten wir

$$\Delta x \sim \frac{hc}{E} \sim \frac{h}{mc} \tag{2}$$

(wenn wir zuletzt die kleinen Geschwindigkeiten nehmen). Dieser Wert ist als die kleinste mögliche Grenze der Messung einer Koordinate theoretisch vollkommen vernünftig, wenn wir uns erinnern, daß nicht nur die Relationen

---

[1]) D. Iwanenko, Journ. f. exper. u. theor. Phys. (russ.), April, 1931. (Jetzt möchte ich den Gesichtspunkt dieser Note mit den seitdem erschienenen Arbeiten vergleichen.)

[2]) E. Schrödinger, Berl. Ber. 1931, Nr. 3. Herrn V. Fock bin ich für den Hinweis auf diese Arbeiten, die mir leider früher nicht zugänglich waren, auch für manche Diskussionen zu bestem Danke verpflichtet.

$\Delta p \Delta q \sim h$, sondern auch die Lorentzkontraktion mit zu berücksichtigen sei. Aus

$$\Delta p \Delta q \sim h, \quad \Delta q \sim \lambda, \quad \Delta p \simeq \frac{h}{\lambda} = \frac{mc}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

erhalten wir eine Lorentzkontraktion vom Betrage 100% bei $\lambda \sim \frac{h}{mc}$[1]). Dieser Wert hat schon als kleinste definierbare Entfernung zu gelten und nicht der Elektronenradius. Mit der kleinsten Entfernung hängt die kleinste Zeitspanne zusammen[2]). Unlängst haben Landau und Peierls auf die Existenz des „individuellen (in unserem Sinne) Fehlers" hingewiesen und für die Koordinate auch den Wert h/mc angegeben[3]). Ihre Methode ist insofern allgemeiner, als die Mittelung auf den konkreten Fall der Diracschen Gleichung beschränkt ist. Andererseits hat die Mittelung den Vorteil, daß wir leicht alle Größen konkret angeben können, die individuelle Fehler haben, und diese letzteren mit Hilfe der Diracschen Gleichung ausrechnen können. Die Gedankenexperimente, die Landau und Peierls ausgeführt haben, gelten, wie auch die oben angeführte Überlegung mit der Lorentzkontraktion für jede relativistische Theorie, nicht nur für die Diracsche.

Wir möchten auch betonen, daß die Existenz der minimalen Zeitspanne die Unmöglichkeit der kompatibilen, im Diracschen Sinne, Versuche mit sich führt, da in der Wirklichkeit die notwendige Bedingung für die Kompatibilität der Beobachtungen in der Existenz der beliebig kleinen Zeitintervalle besteht[4]).

Für das Photon nehmen wir die Maxwellschen Gleichungen. Es war schon manchmal die Analogie der in der Matrixform geschriebenen Maxwellschen und Diracschen Gleichungen betont[5]). Man kann sofort, dem Schrödingerschen Verfahren folgend, den Ausdruck für die Koordinate bilden. Es ergibt sich auch hier die Formel (1), wo H die Hamiltonsche Funktion des Photons bedeutet. Für den individuellen Fehler der Koordinate erhalten wir somit eine Größe

$$\Delta x \sim \frac{ch}{H} \sim \lambda. \tag{3}$$

[1]) Vgl. E. Schrödinger, Berl. Ber. 1931, S. 238, Nr. 12.
[2]) V. Ambarzumian u. D. Iwanenko, ZS. f. Phys. **64**, 563, 1930.
[3]) L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **69**, 56, 1931.
[4]) P. A. M. Dirac, The Principles of quantum mechanics. Kap. I.
[5]) C. R. **190**. 1399, 1930. Hier wollen wir auf die Richtigkeit solcher Darstellung des Photons nicht eingehen.

Wir können die Mittelung auch für den Maxwellschen Fall als eine Operation deuten, welche die negativen Energiewerte verbietet, da, wie bekannt, zusätzliche Forderungen irgendeiner Art doch nötig sind, um die Positivität der Energie zu fixieren.

Wenn wir die individuellen Fehler und die Abwesenheit der Kompatibilität als notwendige Züge der relativistischen Quantenmechanik ansehen wollen, müssen wir fordern, daß die zukünftige Theorie zu Operatoren führe, welche die individuellen Fehler von sich selbst und nicht nur nach der Mittelung zum Ausdruck bringen.

Charkow, Phys.-Techn. Institut.

Übergangseffekte bei der Ultrastrahlung[1]).

Von **Heinz Schindler** in Königsberg i. Pr.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931.)

Es wird das Verhalten der in einem räumlichen Winkel von $\pm 30^0$ einfallenden Ultrastrahlung gegenüber verschiedenen Stoffen (Hg, Pb, Fe, Al, H_2O, Paraffin) untersucht. Zu diesem Zwecke ist eine besondere Differentialapparatur (zwei Ionisationskammern in Gegenschaltung) konstruiert worden, die den wesentlichen Vorteil hat, daß die Messungen von allen Schwankungen der Ultrastrahlung, außer den statistischen, nahezu unabhängig sind, da diese Schwankungen in beiden Kammern gleichzeitig erfolgen. Mit der Apparatur wurden für die genannten Stoffe zunächst gewöhnliche Schwächungskurven (mit Hauptkurven bezeichnet) aufgenommen. Es wird bestätigt, daß diese Hauptkurven, wenn man die schwächende Schichtdicke auf gleiche Elektronendichte bezieht, für die verschiedenen Stoffe nicht zusammenfallen. Sie ordnen sich für Schichtdicken, die größer sind als 4 cm Bleiäquivalent, nach dem Atomgewicht. (Stoffe höheren Atomgewichts schwächen stärker.) Der Anfang der Hauptkurven zeigt eine Besonderheit, indem er von dem Verlauf einer gewöhnlichen Absorptionskurve völlig abweicht. Die ersten Zentimeter Pb-Äquivalent verringern nämlich die Ionisation der Ultrastrahlung (außer bei Wasser und Paraffin) kaum, bei Fe, Pb und Hg ergibt sich sogar zunächst eine Zunahme der Ionisation. Es wird gezeigt, daß diese Effekte nicht durch radioaktive Verunreinigung der Absorber bedingt sein können, also der Ultrastrahlung selbst zugeschrieben werden müssen. Außer den Hauptkurven wurde eine Reihe sogenannter Übergangskurven gemessen, die sich ergeben, wenn zunächst durch eine bestimmte Schicht eines Mediums 1 und dann weiter durch ein Medium 2 geschwächt wird. Es wird gefunden, daß eine solche von der Hauptkurve des Mediums 1 ausgehende Übergangskurve nach einer gewissen Schichtdicke des Mediums 2 die Hauptkurve des Mediums 2 wieder erreicht. Von Wichtigkeit erscheint die Tatsache, daß Hinzufügung von Fe, Al oder Paraffin hinter einer Pb-Schicht von mehr als 10 cm die Ionisationswirkung nicht schwächt, sondern verstärkt.

Die in den ersten Jahren der Erforschung der Ultrastrahlung im Vordergrund stehenden Fragen waren die nach ihrer Intensität und Härte. Man machte die Untersuchungen zunächst nur in einheitlichen Schwächungsmitteln. Sobald man die Schwächung in verschiedenen Mitteln miteinander vergleichen wollte, rechnete man die schwächenden Schichten auf gleiche Massendichte bzw. später auf gleiche Elektronendichte um. Hierbei zeigten sich bald Unstimmigkeiten. Ausgedehnte systematische Messungen über das Verhalten von Stoffen verschiedener Ordnungszahl

[1]) Gekürzte Königsberger Dissertation. Über die ersten Meßergebnisse hat E. Steinke anläßlich der 91. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Königsberg i. Pr. berichtet; siehe hierzu Phys. ZS. **31**, 1019, 1930.

gegenüber der Ultrastrahlung wurden 1927 von G. Hoffmann[1]) veröffentlicht. Hoffmann findet, daß die Ionisierungsstärke der Ultrastrahlung hinter äquivalenten Schichten (auf gleiche Elektronendichte bezogen) verschieden groß ist; bei Stoffen kleiner Ordnungszahl ist sie größer als bei Stoffen hoher Ordnungszahl. Hinter kleinen Schichtdicken ist zwar von Hoffmann außer der Ultrastrahlung noch ein beträchtlicher Teil von Umgebungsstrahlung mitgemessen worden (bei der Absorberdicke 0 ist die Umgebungsstrahlung mehr als dreimal so groß als die Ultrastrahlung), doch auch hinter 10 cm Bleiäquivalent, wo die Umgebungsstrahlung bis auf 1% absorbiert ist, bleibt die Reihenfolge der Schwächungskurven die gleiche. Es ist ferner zu bemerken, daß nur die für Blei angegebene Kurve einheitlich in ihrem ganzen Verlauf mit ein und demselben Medium — also mit Blei — aufgenommen worden ist. Bei allen übrigen Schwächungskurven sind die Punkte hinter 10 cm Bleiäquivalent dadurch gewonnen, daß die Strahlung zunächst durch eine gewisse Schicht Blei (10 oder 20 cm) und darunter erst durch das betreffende andere Medium geschwächt wurde. Interessant ist noch, daß die Intensität der Strahlung, d. h. ihre Ionisationswirkung, zunahm, wenn innerhalb eines Bleipanzers von 20 cm Dicke die Ionisationskammer mit 12 cm Aluminium umkleidet wurde.

Aus dem Verlauf der Schwächungskurven schloß Hoffmann auf Unstetigkeiten des Schwächungskoeffizienten der Ultrastrahlung beim Übergang von einem Schwächungsmedium zum anderen. Dies wurde durch Messung von E. Steinke in der Schweiz bestätigt[2]). Er fand an drei Orten in verschiedenen Höhen über dem Meeresspiegel für Eisen einen wesentlich größeren Schwächungskoeffizienten, als dem Verlauf der Schwächungskurve in Luft entsprach. Diese Eisenschwächungskurven (genauer Übergangskurven von Luft nach Eisen) zeigten noch eine Besonderheit. Sie krümmten sich in ihrem ersten Teil gerade entgegengesetzt wie eine normale Schwächungskurve (Exponentialfunktion), was Steinke durch im Eisen sich neu ausbildende Streustrahlung zu deuten suchte. Auf den wesentlichen Einfluß dieser Streustrahlung bei jeder Bestimmung von Schwächungskoeffizienten hat E. Steinke noch besonders hingewiesen.

Ferner untersuchten Myssowsky und Tuwim[3]) die verschiedene Schwächung der Ultrastrahlung in Eis und Blei und kamen zu entsprechenden Ergebnissen.

---

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927; Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft **4**, 1, 1927.

[2]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928.

[3]) L. Myssowsky u. L. Tuwim, ebenda **50**, 273, 1928.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die oben geschilderten, beim Übergang von einem Schwächungsmittel zum anderen auftretenden sogenannten „Übergangseffekte" systematisch und mit vergrößerter Meßgenauigkeit an einer Reihe von Stoffen zu untersuchen.

I. Versuchsanordnung.

1. Die Apparatur.

Um eine hohe Meßgenauigkeit zu erreichen, vor allem, um von den vielen Schwankungen der Ultrastrahlung möglichst unabhängig zu sein, wurde nach Vorschlag von E. Steinke eine Differentialapparatur konstruiert: zwei gleiche Ionisationsgefäße wurden an ein gemeinsames Elektrometer angeschlossen und gegeneinander geschaltet, so daß vom einen Gefäß die Ladungen der positiven, vom anderen die Ladungen der negativen Ionen auf das Elektrometer kamen. Das Elektrometer durfte dann, wenn beide Kammern gleichartig abgeschirmt waren, nur kleine Ausschläge um den Nullpunkt herum machen, die außer durch Schwankungen des Restganges im wesentlichen durch die statistischen Schwankungen der Ultrastrahlungsimpulse bedingt sind. Fig. 1 zeigt ohne Einzelheiten einen Schnitt durch den Apparaturaufbau und das Prinzip der Schaltung. Die Ionisationskammern K_1 und K_2 sind Hauben aus nur 2 mm starkem Kupfer (damit auch sehr weiche Strahlung noch meßbar sei). Der Druck des Füllgases CO_2 konnte dann allerdings nur mäßig sein; er betrug 10,8 Atm. (bei 0° C) und wurde mit einem Präzisionsmanometer von Schäffer & Budenberg ständig überwacht. Eine Abnahme des Druckes war während der sich über $1^1/_2$ Jahre erstreckenden Messungen nicht festzustellen. Der Durchmesser der Kammern ist 16 cm, die Höhe 18 cm, der Abstand beider Kammern von Mitte zu Mitte 50 cm. Die zur Verkleinerung der Wandstrahlung in $^3/_4$ cm Abstand von der Innenwand eingebauten Drahtnetze N_1 und N_2 grenzen einen

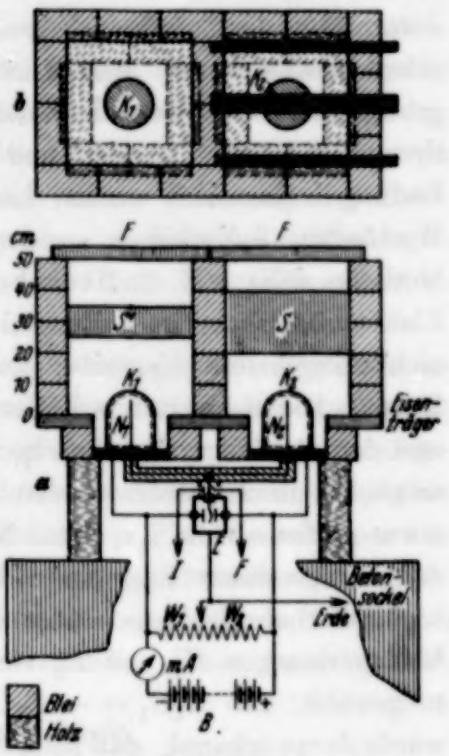


Fig. 1.
a) Schnitt durch Apparatur u. Bleipanzer, und das Prinzip der Schaltung.
b) Aufsicht auf den Bleipanzer (unterste Lage Blei gestrichelt).

Rauminhalt von je $2{,}16 \cdot 10^3$ cm³ ab. Die zentralen Auffangelektroden (je ein Messingrohr von 2 mm Außendurchmesser) sind durch je einen Bernsteinisolator durch die 15 mm dicke Messinggrundplatte (Durchmesser 24 cm) hindurchgeführt und in einem 3 cm weiten Messingrohr zum gemeinsamen Wulfschen Einfadenelektrometer E weitergeführt. Um Zusatzionisation zu unterbinden, wurde dieses Rohr auf $\cdot {}^1/_2$ cm Hg evakuiert. An der Verbindungsstelle zum Elektrometer war infolgedessen zur Abdichtung ein weiterer Bernsteinisolator notwendig. In dem kurzen Verbindungsrohrstück zwischen diesem Bernstein und dem Bernstein des Elektrometers, ist ein elektromagnetischer Schlüssel eingebaut, mittels dessen über die Zuleitung F das Auffangsystem geerdet oder an Spannung gelegt werden kann. Ferner ist dort ein Influenzierungskondensator eingebaut, an dem durch die Zuleitung I eine bestimmte Spannung mittels Spannungsteilers angelegt und so auf den Auffänger eine bestimmte Ladung influenziert werden kann. Seine Kapazität wurde mit einem Wulfschen Zylinderkondensator zu 2,39 cm $\pm$ 2% bestimmt [über die Methode siehe z. B. E. Steinke[1])]. Mit diesem Kondensator wurde die Elektrometerskale in Ladungseinheiten geeicht. Die in die Messungen nicht eingehende Kapazität des Auffangsystems selbst ergab sich zu 28 cm. Die Kapazität zwischen den beiden Netzen zusammengenommen und dem Auffangsystem betrug 2,46 cm $\pm$ 2%. Obwohl die beiden Netze möglichst gleich gebaut wurden, war die Kapazität Netz_1—Auffänger (C_1) etwas größer als die Kapazität Netz_2—Auffänger (C_2). Um zu verhindern, daß infolge dieser Kapazitätsdifferenz bei jeder Batterieschwankung unkontrollierbare Ladungen über die Netze influenziert wurden, waren die Netzspannungen E_1 und E_2 von einem Spannungsteiler abgezweigt und so gewählt, daß $E_1 C_1 = -E_2 C_2$ war. Die Erfüllung dieser Bedingung wurde daran erkannt, daß beim Anschalten der Batterie an den Spannungsteiler das Elektrometer keinen Ausschlag gab. Dann gilt die Beziehung $W_1 W_2 = C_1 C_2$. Auf diese Weise wurde für $W_1 = 10^5$ Ohm W_2 zu $10^5 + 2240$ Ohm bestimmt, woraus sich $C_1 : C_2 = 1{,}024$ ergab. Die Spannungsschwankungen der Batterie bewirkten somit keinerlei Influenzierungsausschläge. Da bei der Gesamtspannung von 230 Volt die an jedem Netz liegende Spannung zur Sättigung des Ionisationsstromes ausreichte, war die kleine Verschiedenheit der beiden Netzspannungen auf diesen Ionisationsstrom ohne Einfluß. Die Schneidenspannung des Elektrometers wurde, wie aus Fig. 1 ersichtlich, auch vom Spannungsteiler abgenommen.

---

[1]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 650, 1928.

2. Der Ausblendungspanzer.

Da mit der Meßanordnung auch die Effekte bei kleiner Absorberdicke untersucht werden sollten, mußte, um in diesem Falle nicht von der Umgebungsstrahlung gestört zu sein, auf allseitigen Einfall der Ultrastrahlung verzichtet werden. Die Apparatur war daher zunächst mit einem Bleipanzer umgeben, der die Ultrastrahlung nur noch in einem Winkel von etwa $\pm 30^0$ einfallen ließ, die Umgebungsstrahlung aber abhielt. Der Aufbau dieses Panzers, der im weiteren mit Ausblendungspanzer bezeichnet werden soll, ist ebenfalls aus Fig. 1 ersichtlich. Er besteht aus 97 Pb-Ziegeln der Größe $10 \times 10 \times 20$ cm³ (= 22,7 kg) und hat ein Gesamtgewicht von 2,2 Tonnen. Ein starkes Holzgestell trug gleichzeitig Panzer und Apparatur. Das Ganze stand auf einem 1,20 m hohen Betonsockel in einer Baracke mit Holzdach in der Nähe des I. Physikalischen Instituts in Königsberg. Unter den Kammern befand sich kein Blei. Die von unten eindringende Umgebungsstrahlung bewirkte lediglich eine kleine Erhöhung des Restganges. Die Strahlung des Betonsockels war nämlich, wie sich aus Messungen von E. Steinke ergeben hatte, an sich schon sehr klein, bestrahlte außerdem beide Kammern gleichmäßig.

In einer Reihe von Bleiziegeln des Ausblendungspanzers waren Ausschnitte angebracht, so daß in verschiedenen Höhen vier Schienen aus Winkeleisen hindurchgeschoben werden konnten, auf denen dann die Schwächungsschichten, gegebenenfalls mit Hilfe von kleinen Holzklötzen, in der jeweils erforderlichen Höhe aufgebaut werden konnten. In Fig. 1 b sind diese vier Schienen über K_2 eingezeichnet. Die beiden mittleren Schienen fehlten bei geringer Dicke der schwächenden Schichten. Als schwächende Substanzen wurden benutzt: Quecksilber, Blei, Eisen, Aluminium, Wasser und Paraffin.

3. Die Registriervorrichtung.

Die Registriervorrichtung war ebenfalls auf dem Betonsockel aufgebaut. Es wurde 5 cm breites hochempfindliches photographisches Papier auf einer Trommel von etwa 60 cm Umfang befestigt, welche sich in 24 Stunden einmal herumdrehte. Der Elektrometerfaden wurde mit einem Mikroskop auf dem Papier abgebildet, wobei aus dem Gesichtsfeld ein schmaler Spalt herausgeblendet war. Es konnte zu jeder Zeit mittels eines in den Strahlengang einschaltbaren Prismas der Elektrometerfaden auf einer seitlich stehenden Mattscheibe beobachtet werden. Da die Registriertrommel sich stetig weiterdrehte und die Beleuchtungslampe dauernd schwach eingeschaltet blieb, wurde die ganze Wanderung des Elektrometerfadens festgehalten. Fig. 2 zeigt von zwei Registrierstreifen

je einen Ausschnitt[1]). Eine Schaltuhr machte die notwendigen Kontakte. Sie markierte durch Verstärkung des Lichtstromes zu Beginn einer Registrierstunde den Nullpunkt des geerdeten Instruments (bezeichnet mit E), machte zwei Minuten später das Elektrometer frei, markierte dann nach einer weiteren Minute die Fadenstellung (A), die als Anfangspunkt der Aufladung betrachtet wurde; genau nach 54 Minuten erfolgte das nächste stärkere Lichtzeichen zur Markierung des Schlußpunktes der Aufladung (S).

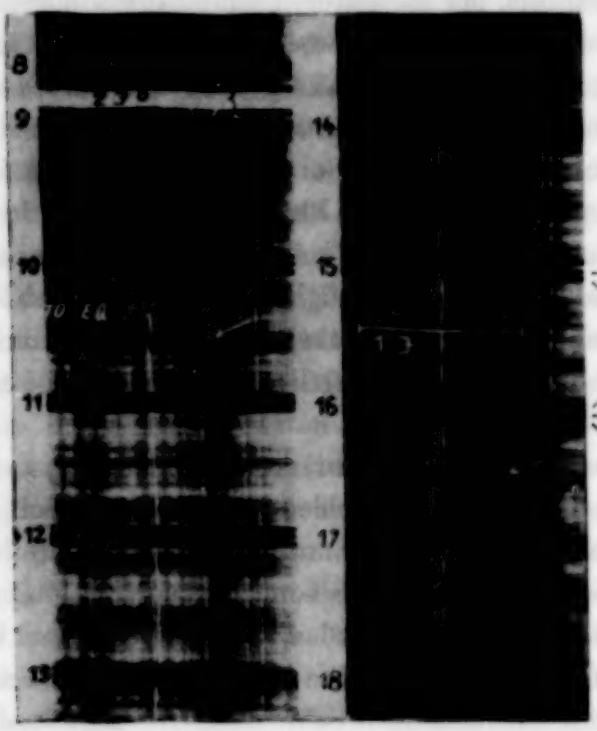


Fig. 2.
Ausschnitt (verkleinert) aus zwei verschiedenen Registrierstreifen mit zwei Hoffmannschen Stößen.
Der neben dem dickeren Elektrometerfaden sichtbare dünne Strich ist eine Hilfsmarke. Die weiß eingezeichnete kleine Strecke gibt den Ausschlag an, der einer Elektrizitätsmenge von 10^7 Elementarquanten entspricht. Die weiß eingezeichnete große Strecke gibt den Ausschlag an, der einer Ionisierungsstärke von 1 J entspricht.

Nach der nächsten Minute wurde dann geerdet und zwei Minuten später wieder der Nullpunkt festgehalten (E). Mit diesem Nullpunkt, auf den sowohl die vorhergehende Schlußstellung (S) als auch die in drei Minuten folgende neue Anfangsstellung bezogen wurde, begann dann gleichzeitig die nächste Registrierstunde. Falls größere Aufladungen gemessen wurden,

[1]) Durch die Pfeile sind zwei Hoffmannsche Stöße gekennzeichnet. Ihr Einfluß wurde bei der Auswertung in Abzug gebracht. Über die Stöße selbst wird gesondert berichtet werden.

konnte zur Mitte jeder Registrierstunde eine passende Kompensationsspannung an den Influenzierungskondensator gelegt werden, so daß am Schluß der Stunde der Faden wieder in der Nähe des Nullpunktes stand.

II. Hilfsmessungen.

1. Die Sättigungskurve.

Beim Betriebsdruck von 10,8 Atm. wurde für (Ultrastrahlung + Restgang) die Sättigungskurve aufgenommen. Die Netze erhielten hierbei beide die gleichsinnige Spannung, so daß sich die Wirkungen der Kammern addierten. Der Panzer ist wie in Fig. 1, jedoch liegt über den Kammern zur vollständigen Abschirmung in der Höhe von 25 bis 35 cm (siehe Fig. 1) noch eine 10 cm dicke Schicht Blei. Die erhaltene Kurve (Fig. 3) zeigt, daß bei 100 Volt innerhalb der Meßgenauigkeit Sättigung erreicht ist[1]). Die bei den Messungen benutzte Spannung von 115 Volt pro Netz ist also ausreichend. (Schirmt man die Strahlung nach oben hin nicht durch 10 cm Pb ab, so nimmt die Ionisation noch um 15% zu. In diesem Falle wird bei obiger Spannung auch noch Sättigung vorhanden sein.)

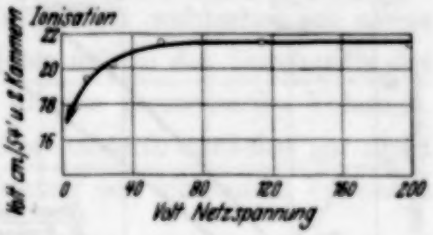


Fig. 3.
Sättigungskurve bei 10 at CO_2.

2. Druckabhängigkeit der Ionisation.

Zur Umrechnung auf Absolutwerte mußte die Druckabhängigkeit der Ionisation für Radium und für Ultrastrahlung untersucht werden. Die Kammern waren hierbei allseitig mit 10 cm Pb abgeschirmt. Die Netze erhielten beide eine Spannung von + 160 Volt. Das Radiumpräparat von 1 mg befand sich in 1,25 m mittlerem Abstand von den Kammern. Der Druck des Füllgases wurde an dem eingebauten Präzisionsmanometer abgelesen. Das Ergebnis der Messungen zeigt Fig. 4. Gemessen wurde für Luft und CO_2:

1. Ionisation von Radiumstrahlung + Ultrastrahlung + Restgang;
2. Ionisation von Ultrastrahlung + Restgang.

Die Messungen 2 sind in den untersten beiden Kurven dargestellt. Aus der Differenz von 1 und 2 ergeben sich die obersten beiden Kurven:

---

[1]) Als Ordinate ist aufgetragen die Aufladung des Elektrometers in Volt cm/54'. Zur Umrechnung sei bemerkt: 1 Volt cm = 1/300 elst. Ladungseinheiten $= \frac{1}{300 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{10}} = 7{,}00 \cdot 10^{6}$ Elementarquanten.

die Ionisation der Radiumstrahlung allein. Die Ionisation nimmt also (wie schon verschiedentlich festgestellt) sowohl für Radiumstrahlung als auch für die Ultrastrahlung nicht proportional dem Drucke zu, sondern für höhere Drucke wesentlich langsamer. Aus dem ebenfalls eingezeichneten Verhältnis $\frac{\text{(Ultrastrahlung + Restgang)}}{\text{Radiumstrahlung}}$ (Ordinate rechts) ersieht man deutlich, daß dies Verhältnis bei hohen Drucken konstant wird, während es bei niederen Drucken ansteigt. Die nächstliegende Erklärung dürfte wohl darin zu suchen sein, daß Ultrastrahlung und Ra-γ-Strahlung nahezu die gleiche Druckabhängigkeit haben, der Restgang jedoch eine andere Druckabhängigkeit aufweist, und zwar bei kleinerem Druck relativ größer wird (Schirmwirkung des Netzes gegen α-Teilchen und vielleicht auch hohe Initialrekombination der α-Teilchen-Ionen bei höherem Druck). Nähere Untersuchungen hierüber sind im Gange.) Für die Ra-γ-Kurve ergibt sich nach Fig. 4 in CO_2 von 10,8 Atm. bei 0° C eine Erhöhung der Ionisation auf das 9,2fache gegenüber Luft von Normaldruck. Für die Ultrastrahlung kann man mit dem gleichen Faktor rechnen. Exakte Vergleichsmessungen sind im Gange.

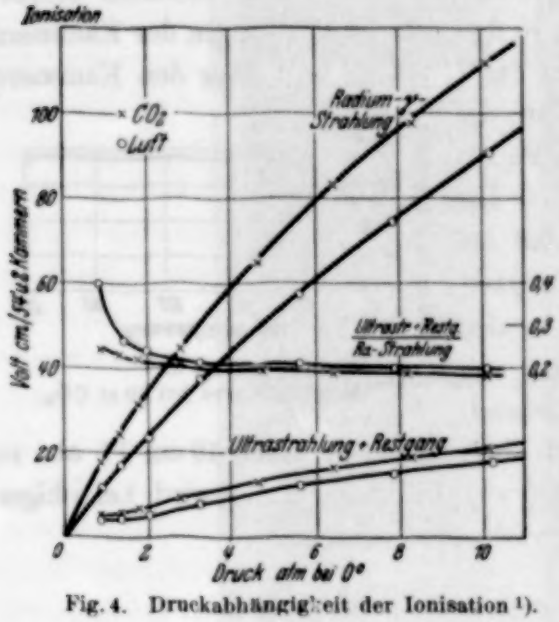


Fig. 4. Druckabhängigkeit der Ionisation [1]).

3. *Umrechnung von Ladungseinheiten (Volt cm) auf absolute Einheiten (Ionenpaare/cm³ sec).*

Bei den Meßergebnissen der Fig. 3 und 4 ist als Ionisierungsstärke in Volt cm die Aufladung angegeben, die von beiden Kammern bei Parallelschaltung in der Registrierdauer von 54 Minuten erfolgt (bzw. von einer Kammer in zweimal 54 Minuten erfolgen würde). Bei der Umrechnung auf absolute Einheiten muß man das Gesamtvolumen der beiden Netze

[1]) In den zwei Kurven für Ultrastrahlung und Restgang sind bei 0,9 Atm. die beiden Punkte für Luft und CO_2 vertauscht worden. (Also hier: × Luft, ○ CO_2.) Die beiden Kurven schneiden sich zwischen 0,9 und 1,4 Atm.

($4{,}32 \cdot 10^3$ cm³) und die Vergrößerung durch Druck und Füllgas (1 : 9,2) berücksichtigen. Es ergibt sich dann: 1 Volt cm in 54 Minuten bei zwei Kammern (= $4{,}32 \cdot 10$ cm³) und 10,8 Atm. CO_2 entspricht

$$\frac{7 \cdot 10^6 \text{ Elementarquanten}}{54 \cdot 60 \text{ sec } 4{,}32 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \; 9{,}2} = 0{,}054 \text{ Elementarquanten/cm}^3 \text{ sec}$$

bei Luft von 0° und Normaldruck = 0,054 J (Ionenpaare/cm³ sec). Also auch 1 Volt cm in $2 \cdot 54'$ bei *einer* Kammer = 0,054 J.

Bei den graphischen Darstellungen ist außer der Volt cm-Ordinate die mit diesem Umrechnungsfaktor erhaltene J-Ordinate eingetragen, um einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Forscher möglich zu machen. Der Wert dieses Umrechnungsfaktors ist wahrscheinlich etwas zu klein, da das wirksame Volumen der Netze infolge des Durchgriffs der Kraftlinien der Kammerwände kleiner ist als das geometrische Volumen. Da es jedoch bei den Messungen auf die Absolutwerte zunächst gar nicht ankommt, wurde auf eine genauere Bestimmung des wirksamen Volumens verzichtet.

Aus dem aus der Sättigungskurve zu entnehmenden Wert von 21,6 Volt cm/54 Minuten für die Intensität von Ultrastrahlung + Restgang hinter allseitig 10 cm Pb ergibt sich hierfür in absoluten Einheiten 1,17 J. Der Restgang wurde, da er zu den vorliegenden Differenzmessungen nicht benutzt wurde, nicht direkt gemessen[1]). Da nach den Ergebnissen anderer Autoren mit ähnlichen Druckapparaten die Ultrastrahlung hinter 10 cm Blei im Meeresniveau rund 1 J beträgt, so folgt für den Restgang 0,17 J, ein durchaus wahrscheinlicher Wert. Der Absolutwert von Ultrastrahlung + Restgang dürfte sich aber noch etwas erhöhen, wenn man das wirksame Volumen bestimmt.

III. Hauptmessungen.

1. Prinzip der Messungen.

Die Aufnahme der Schwächungskurven geschieht mit einer Differentialapparatur in anderer Weise als mit einer einfachen Apparatur. Es wird nicht die Intensität der hinter einer bestimmten vorgegebenen Schwächungsschicht noch vorhandenen Strahlung, sondern direkt *die von dieser Schicht*

[1]) Dieser Restgang ist zum Teil durch α-Strahlung der Wände und Kohlensäure, zum Teil auch durch vom Panzer nicht abgeschirmte und vom Panzer selbst herrührende Ra-γ-Strahlung hervorgerufen. Die Umrechnung auf J für den α-Teilchen-Restgang hat nur formale Bedeutung, da seine Druckabhängigkeitskurve nicht bekannt ist.

verschluckte Strahlung gemessen. Der genaue Vorgang der Bestimmung eines Meßpunktes sei im folgenden beschrieben.

Sind die beiden Kammern K_1 und K_2 beide exakt gleich und außerdem gleichmäßig abgeschirmt, z. B. mit allseitig 10 cm Pb, so fällt in beide Kammern die gleiche Intensität ein und es wird in beiden Kammern die gleiche Ionisation erzeugt. Der Elektrometerfaden darf dann, wenn beide Kammern gegeneinander geschaltet sind, keine Aufladung zeigen, sondern lediglich Schwankungen um den Nullpunkt ausführen. Die Schwankungen sind bedingt durch die statistischen Schwankungen der Ultrastrahlungsimpulse und durch ebensolche des Restganges (α-Teilchen). Aus der Zahl der pro Kammer einfallenden Impulse läßt sich diese Schwankung für die Ultrastrahlung zu etwa 1% berechnen[1]). Die Messungen zeigten, daß bei vollkommen gleichartiger Abschirmung doch noch eine kleine Fadenwanderung vorhanden war, und zwar betrug die Aufladung (bei negativer Spannung an Netz_1 und positiver an Netz_2) im Mittel $-0{,}3$ Volt cm/54 Minuten. Bei einer Ionisation von 10,8 Volt cm/54 Minuten in jeder Kammer sind dies 3%. Diese „Nullaufladung" rührt wahrscheinlich daher, daß das Volumen von Netz_1 ein wenig größer ausgefallen ist als das von Netz_2. Wegen der Kleinheit dieses Effektes wurde jedoch darauf verzichtet, diesen Unterschied etwa durch Erhöhung des Druckes in K_1 zu kompensieren, es wurde vielmehr eine Meßmethode benutzt, bei der diese Nullaufladung vollkommen herausfiel. Die Methode bestand darin, daß die Schicht, deren Schwächungswirkung bestimmt werden sollte, abwechselnd über die eine und die andere Kammer gebracht wurde. Bei größeren Schichtdicken lag dabei jeweils über der anderen Kammer zur Kompensation eine Schicht, deren Schwächungsvermögen schon bekannt war, und die so gewählt wurde, daß die Aufladung des Elektrometers möglichst klein blieb.

Befindet sich z. B. über K_2 eine Schicht aus irgendeinem Stoffe, während K_1 offen ist, so wird in K_1 die Strahlung um den Betrag, den diese Schicht vernichtet, größer sein. Das Elektrometer erhält eine negative stündliche Aufladung a_1, von K_1 herrührend. Bringt man die gleiche Schicht dann über K_1, wobei K_2 offen bleibt, so ergibt sich eine positive stündliche Aufladung a_2. Wegen der Ungleichheit der Kammern ist $|a_2| < |a_1|$. Die Differenz $a_2 - a_1$ gibt dann unter Eliminierung der Ungleichheit der Kammern die von der Schicht hervorgerufene Schwächung an, und zwar für *eine Meßdauer von 2 · 54 Minuten* und bezogen auf *eine mittlere*

[1]) Man vergleiche z. B. die Angaben von E. Steinke, ZS. f. Phys. **64**, 50, 1930.

Kammer. Diese Größe $a_2 - a_1$ ist in den Tabellen mit *Differenzeffekt* bezeichnet und in Volt cm/2 · 54′ angegeben. Zur Umrechnung auf J gilt also der gleiche Faktor wie in Abschnitt II, 3.

Bestimmt man die Schwächungswirkung einer dickeren Schicht S (vgl. Fig. 1), so befindet sich, wie oben erwähnt, über der zweiten Kammer eine Kompensationsschicht S'. Es ergibt sich auch hier zunächst eine Aufladung a_1, und wenn man dann die Schichten S und S' bezüglich der Kammern miteinander vertauscht, eine Aufladung a_2. Man sieht ohne weiteres, daß jetzt der Differenzeffekt $a_2 - a_1$ angibt, um welchen Betrag die Schicht S die Strahlung stärker schwächt als die Kompensations- und Vergleichsschicht S'.

Die Messungen geschahen im allgemeinen so, daß die Schwächungsschichten etwa 11 Stunden in der einen Lage blieben, dann symmetrisch zu den Kammern vertauscht wurden und ebenso lange in dieser neuen Lage gelassen wurden. Die Werte für a_1 und a_2 ergaben sich dann als Mittelwerte aus je 11 Stundenwerten.

Die mittlere Schwankung eines einzelnen Stundenwertes a_1 oder a_2 allein betrug im Mittel $\pm 0{,}2$ Volt cm/54′ ($= \pm 0{,}022\,J$). Dies sind 2% der von *einer* Kammer hinter 10 cm Blei herrührenden Ionisation von 10,8 Volt cm/54′. Da bei Gegeneinanderschaltung zweier gleicher Ionisationskammern theoretisch die prozentualen Schwankungen um den Faktor $\sqrt{2}$ größer werden als bei einer Kammer allein, so würde sie für jede einzelne Kammer etwa 1,4% betragen. Dies ist ungefähr dieselbe Größe wie bei der gleich großen, mit 40 Atm. arbeitenden Hochdruck-Apparatur von E. Steinke, obwohl letztere nicht mit Vollkompensation arbeitet. Dagegen hat die in den Dimensionen merklich größere neue Apparatur von G. Hoffmann eine Schwankung von nur $\pm 0{,}8\%$. Dies spricht dafür, daß alle diese Schwankungen auf natürliche statistische Strahlungsschwankungen zurückzuführen sind.

Die Nullaufladung des Elektrometers (das war die Aufladung bei völlig gleicher Abschirmung beider Kammern) zeigt die gleichen Schwankungen.

Aus der oben angegebenen Schwankung von $\pm 0{,}2$ Volt cm/54′ ($= 0{,}022\,J$) für einen einzelnen Stundenwert und eine Kammer ergibt sich die Schwankung eines 11-Stundenwertes zu $\pm 0{,}06$ Volt cm/54′ ($= 0{,}0065\,J$) und daraus die des Differenzeffektes zu $\pm 0{,}085$ Volt cm/2 · 54′ ($= 0{,}0047\,J$).

Die Auswertung der Registrierstreifen geschah mittels Teilmaschine. Die Ablesegenauigkeit betrug $^3/_{100}$ bis $^4/_{100}$ mm. Dies entspricht bei der be-

Tabelle 1.

Registrierung 324_{I}.
Abschirmung. Kammer 1: 30 cm Fe, Höhe 14—44 cm. Kammer 2: 20 cm Pb, Höhe 20—40 cm.

MEZ	S	E	A	$S'=S-E$	$A'=A-E$	$A'-S'$
8^{20}	—	61	63	—	+ 2	— 29
9^{20}	89	58	75	+ 31	+ 17	— 24
10^{20}	47	6	10	+ 41	+ 4	—101
11^{20}	164	59	55	+105	— 4	— 52
12^{20}	67	19	46	+ 48	+ 27	— 39
13^{20}	136	70	72	+ 66	+ 2	— 50
14^{20}	156	104	99	+ 52	— 5	— 64
15^{20}	138	79	63	+ 59	— 16	— 60
16^{20}	173	129	98	+ 44	— 31	— 32
17^{20}	11	10	0	+ 1	— 10	— 53
18^{20}	54	11	9	+ 43	— 2	— 42
19^{20}	90	50	—	+ 40	—	
					Summe	— 5,46 mm

Registrierung 324_{II}.
Abschirmung. Kammer 1: 20 cm Pb, Höhe 20—40 cm. Kammer 2: 30 cm Fe, Höhe 14—44 cm.

MEZ	S	E	A	$S'=S-E$	$A'=A-E$	$A'-S'$
19^{50}	—	59	56	—	— 3	— 51
20^{50}	83	35	35	+ 48	0	— 36
21^{50}	116	80	67	+ 36	— 13	— 24
22^{50}	20	9	36	+ 11	+ 27	+ 8
23^{50}	75	56	36	+ 19	— 20	— 24
24^{50}	22	18	32	+ 4	+ 14	— 42
1^{50}	126	70	75	+ 56	+ 5	— 26
2^{50}	42	11	13	+ 31	+ 2	— 44
3^{50}	59	13	0	+ 46	— 13	— 24
4^{50}	43	54	50	— 11	— 4	— 14
5^{50}	40	30	38	+ 10	+ 8	— 44
6^{50}	98	46	37	+ 52	— 9	— 17
7^{50}	104	96	—	+ 8	—	
					Summe	— 3,38 mm

Eichspannung am Influenzierungsring $0{,}4 \cdot 2{,}06$ Volt $= 0{,}82_4$ Volt, somit Eichladung $0{,}82_4$ Volt $\cdot$ 2,39 cm $=$ 1,97 Volt cm.

Eichungen: 1. $\frac{346}{10}$ 3,36 mm; 2. $\frac{423}{85}$ 3,38 mm; 3. $\frac{345}{10}$ 3,35 mm; 4. $\frac{389}{50}$ 3,39 mm. Mittel: 3,37 mm.

Empfindlichkeit: 3,37 mm = 1,97 Volt cm, also 1 mm = 0,58 Volt cm.

Auffladung im Mittel:

$$\frac{-5{,}46\text{ mm}}{11 \cdot 54'} = -0{,}50\text{ mm}/54' = -0{,}29\text{ Volt cm}/54' = a_1.$$

Auffladung im Mittel:

$$\frac{-3{,}38\text{ mm}}{11 \cdot 54'} = -0{,}28\text{ mm}/54' = -0{,}16\text{ Volt cm}/54' = a_2.$$

Die 20 cm Pb absorbieren $(a_2 - a_1) = 0{,}13$ Volt cm $/ 2 \cdot 54'$ mehr als die 30 cm Fe.

nutzten Elektromotorempfindlichkeit von 2 mm für 1 Volt cm (= 50 bis 60 mm/Volt) einem Auswertungsfehler von $\pm$ 0,02 Volt cm für eine Einstellung, das ist bloß $^1/_{10}$ der statistischen Schwankung.

Es sei als Beispiel das genaue Auswertungsprotokoll einer Registrierung gebracht (Tabelle 1). Zur Erklärung des Auswertschemas diene die Skizze Fig. 5, welche die Wanderung des Elektrometerfadens in einer Registrierstunde darstelle. Die Bezeichnungen E, A, S (= Erde, Anfang, Schluß) sind auf S. 630 erklärt. Die Einstellungen der Trommel der Teilmaschine bei den Fadenmarken S, E und A sind in Hundertstel-Millimeter in den entsprechend bezeichneten Spalten 1 eingetragen. Die gesuchte Fadenwanderung $S—A$, wobei S am Ende und A am Anfang einer Stunde zunehmen, wird erhalten als Differenz der beiden Größen $S—E = S'$ am Ende und $A—E = A'$ am Anfang einer Stunde. Dadurch werden etwaige Nullpunktswanderungen eliminiert. Die letzte Spalte der ersten und zweiten Hälfte der Registrierung enthält die gesuchten Effekte a_1 bzw. a_2. Um die Vorzeichen mit dem Vorzeichen der Aufladungen in Übereinstimmung zu bringen, ist nicht $S'—A'$, sondern $A'—S'$ angegeben.

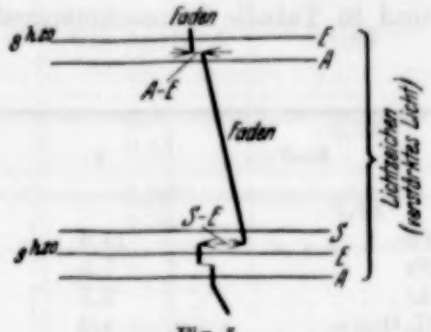


Fig. 5.

2. *Übersicht über die Hauptmessungen.*

Zunächst wurde mit jedem der genannten Stoffe eine Schwächungskurve im gewöhnlichen Sinne aufgenommen. Diese Kurven seien mit „*Hauptkurven*“ bezeichnet. Anschließend an diese Hauptkurven wurden dann eine Reihe sogenannter „*Übergangskurven*“ untersucht. Bei einer solchen Übergangskurve, z. B. einer, die von *Blei* nach *Eisen* „führt“, wurde die Strahlung zunächst durch eine bestimmte *Bleischicht* geschwächt und dann als weiteres Schwächungsmittel *Eisen* benutzt. Genau genommen müßte man schon die Hauptkurven als Übergangskurven bezeichnen, da das erste Schwächungsmittel die Luft der Atmosphäre ist. Die weiteren Übergangskurven wären dann Übergangskurven zweiter Art zu nennen. Da wir aber die Ultrastrahlung nicht anders als durch Luft geschwächt erhalten können, sei die obige einfachere Bezeichnung beibehalten.

Die Schichtdicken der verschiedenen Stoffe wurden immer auf die gleiche Elektronendichte umgerechnet. Ist die Schichtdicke eines Stoffes d, dessen Dichte ϱ, sein Atomgewicht (bzw. Molekulargewicht) A, die Anzahl

der Hüllelektronen im Atom (bzw. Molekül) Z, und bedeutet $L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl (Anzahl der Moleküle im Mol), dann ist die Zahl n der Elektronen in der Schicht d pro Quadratzentimeter gerechnet:

$$n/\mathrm{cm}^2 = d \cdot \varrho \cdot \frac{Z}{A} \cdot L = \delta \cdot L.$$

Für die so umgerechneten Schichtdicken sind in den Tabellen und Darstellungen nur die Werte δ angegeben. Die für Z und A benutzten Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Stoff	ϱ	Z	A	$\frac{Z}{A}$	$\varrho \cdot \frac{Z}{A}$
Pb	11,4	82	207,2	0,396	4,50
Fe	7,5	26	55,8	0,466	3,50
Al	2,7	13	27	0,482	1,30
H_2O	1,0	10	18	0,556	0,56
Hg	13,6	80	200,6	0,388	0,54
Paraffin	0,87	—	—	0,572	0,50

Bei Paraffin wurde das Verhältnis $Z/A = 8/14$ gesetzt, da bei den höheren gesättigten Kohlenwasserstoffmolekeln dies Verhältnis bis auf Bruchteile eines Prozents durch die Mittelglieder: $-\mathrm{C}\overset{\mathrm{H}}{\underset{\mathrm{H}}{}}-$ der Strukturkette bestimmt ist.

3. *Die Hauptschwächungskurven.*

α) *Messung der Hauptschwächungskurven.*

Die Schwächungsschichten, die dem Ausblendungspanzer entsprechend einen Querschnitt von $40 \times 40\ \mathrm{cm}^2$ hatten, wurden immer so über den Kammern angebracht, daß ihr Schwerpunkt in der Höhe von 30 cm lag (in der Bezeichnung von Fig. 1). Dann blieb der mittlere Winkel (etwa $\pm 30^0$), in dem die Strahlung geschwächt wurde, angenähert der gleiche. Die Notwendigkeit hierzu ergab sich aus Kontrollmessungen, welche zeigten, daß z. B. der von 4 cm Pb absorbierte Strahlungswert sich von 2,3 bis 1,9 Volt cm/2 · 54 Minuten linear änderte, wenn die Lage dieser 4 cm-Pb-Schicht von 10 bis 50 cm Höhe geändert wurde. Mit größeren Dicken als 40 cm konnte aus technischen Gründen nicht gearbeitet werden.

a) Die Bleihauptkurve. Als erste Kurve wurde in einzelnen Stufen die Pb-Hauptkurve aufgenommen, die als Beispiel ausführlich mitgeteilt

Tabelle 3. Blei-Hauptkurve.

Dicke der Absorberschicht		Differenzeffekt		Gesamtabsorption in Volt cm/2 · 54′	
cm Pb	J	Gemessen gegen cm Pb	Größe in Volt cm/2 · 54′	Einzelwerte	Mittelwert
0,5	2,3	0	— 0,19 — 0,07 — 0,14	wie Spalte 4	— 0,13
0,9	4,1	0	0,05 — 0,19 — 0,07	wie Spalte 4	— 0,07
2,0	9,0	4 0	— 1,48 0,64	0,61 0,64	0,63
2,9	13,1	0 2	1,69 0,56	1,69 1,19	1,44
4,0	18,0	0	2,43 2,00 1,87 2,25 2,18	wie Spalte 4	2,09
6,0	27,0	0	2,60 2,92 2,78 2,80 2,66 2,88	wie Spalte 4	2,76
10,0	45	4	1,19 1,23 1,03 1,25	3,18 3,32 3,12 3,34	3,24
20	90	10	0,48 0,44	3,72 3,68	3,70
30	135	10 20 20	0,65 0,40 0,31	3,89 4,10 4,01	4,00

werde. Die einzelnen Meßpunkte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Spalte 1 und 2 geben die Dicke der Bleischicht an, deren Schwächungsvermögen gemessen werden soll. Spalte 3 gibt die Kompensationsschicht an, gegen die zunächst, wie auf S. 635 erklärt, der Differenzeffekt bestimmt wurde. Dessen Größe steht in Spalte 4, und zwar ohne Vorzeichen, wenn die zu messende Schicht mehr schwächte als die Kompensationsschicht, anderenfalls mit negativem Vorzeichen. In Spalte 5 steht dann die aus Spalte 4 unter Berücksichtigung des Schwächungswertes der Kompensationsschicht berechnete Gesamtschwächung, und zwar (wie auch

in Spalte 4) für jede einzelne Messungsreihe von 2 · 11 Stunden. Die letzte Spalte gibt schließlich die Mittelwerte von Spalte 5.

Bei den direkt gemessenen größeren Effekten für 4 und 6 cm Pb zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit vom Barometerstand. Die Mittelwerte wurden in diesen Fällen für 760 mm Hg nach der von Corlin[1]) angegebenen Methode berechnet. Der Barometereffekt ergab sich für diese Differenzeffekte zu etwa 1%/mm Hg. Die übrigen Werte sind ohne Rücksicht auf den Barometerstand gemittelt.

b) Die Eisenhauptkurve in Tabelle 4 zeigt als Beispiel die Ausnutzung der Kompensation zweier Absorptionsmittel, nämlich Eisen gegen Blei. Die auf die Pb-Kurve bezogenen Werte haben die größere Genauigkeit, weil die Differenzeffekte dabei nahezu gleich Null sind. Doch stimmen auch die übrigen Werte ganz gut mit diesen überein. Die beiden mit * versehenen Werte sind mit dem Barometereffekt von 4 cm Pb korrigiert.

c) Die Aluminium-, Wasser- und Paraffinhauptkurven und der Anfang der *Quecksilberhauptkurve* wurden genau nach der gleichen Methode

Tabelle 4. Eisen-Hauptkurve.

Dicke der Absorberschicht		Differenzeffekt		Gesamtabsorption in Volt cm/2 · 54′	
cm Fe	δ	Gemessen gegen cm	Größe in Volt cm/2 · 54′	Einzelwerte	Mittelwert
1	3,5	0	— 0,10 — 0,10 0,08	wie Spalte 4	— 0,06
2	7	0	0,07 0,19	wie Spalte 4	0,13
4	14	2 Fe	0,61	0,74	0,74
6	21	4 Fe 2,9 Pb	0,52 — 0,14	1,26 1,30	1,28
10	35	0 0 6 Fe 4 Pb 4 Pb	2,16* 1,94* 0,68 — 0,16 — 0,16	2,16 1,94 1,96 1,93 1,93	1,98
20	70	10 Fe 10 Pb 10 Pb 10 Pb	1,07 — 0,03 — 0,15 — 0,27	3,05 3,21 3,09 2,97	3,08
30	105	20 Pb	— 0,13	3,57	3,57

[1]) A. Corlin, ZS. f. Phys. **50**, 808, 1928.

aufgenommen. Für die drei ersten Stoffe folgt die kürzere Tabelle 5a, sie enthält nur die Spalten 1, 2 und 6 der Tabellen 3 und 4. Für die Quecksilberkurve sind die einzelnen Meßpunkte in Tabelle 5b eingetragen.

β) Besprechung der Hauptkurven.

Die Hauptkurven sind in Fig. 6 eingetragen (siehe S. 650). Außer den beiden schon erklärten Ordinaten, welche die von der Schicht δ *fortgenommene* Strahlung in Volt cm/2 · 54′ und Kammer bzw. in J anheben, ist in einer dritten Ordinatenskale die in dem Meßwinkel *einfallende* Strahlung, d. h. die hinter der Schichtdicke δ noch vorhandene Strahlung in J eingetragen. Diese Ordinatenwerte sind mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, da die absolute Intensität der ganzen in dem

Tabelle 5a. Hauptkurven für Aluminium, Wasser und Paraffin.

Stoff	Dicke der Absorberschicht cm	Dicke der Absorberschicht δ	Gesamtabsorption in Volt cm/2 · 54′
Aluminium	2	2,6	— 0,02
	4	5,2	0,12
	6	7,8	0,25
	14	18,2	0,70
	20	26	1,07
	30	39	1,61
	40	52	2,02
Wasser	5,1	2,8	0,18
	14,7	8,1	0,44
	29,8	16,5	0,92
	39	21,6	1,05
Paraffin	8,7	4,3	0,23
	17,5	8,7	0,52
	22	10,9	0,69
	31	15,4	0,79
	39	19,4	0,88

Tabelle 5b. Quecksilberhauptkurve (nur Anfang der Kurve).

Dicke der Absorberschicht		Absorption gemessen gegen Null (Volt cm/2 · 54′)	
cm Hg	δ	Einzelwerte	Mittelwert
0,44	2,4	— 0,12 — 0,08 — 0,18 — 0,24	— 0,16
0,76	4,1	0,11 0,02	0,07

Winkel von $\pm 30^0$ einfallenden Strahlung nur geschätzt werden kann. Eine vollständige Absorption der in diesem Winkel einfallenden Strahlung in Blei ist wegen der Härte der Strahlung nicht möglich. Auf Grund der ausgedehnten Richtungsverteilungs- und Absorptionsmessungen von E. Steinke[1]) wurde berechnet, daß hinter allseitig 10 cm Blei in dem Meßwinkel (= etwa 13% der Halbkugel) rund 25% der Gesamtstrahlung einfallen. Die Gesamtionisation hinter allseitig 10 cm Pb wurde gemessen zu 21,6 Volt cm/2 · 54′. Dann fallen also in dem untersuchten Winkel noch etwa 5 Volt cm/2 · 54′ ein. Da die ersten 10 cm laut Messung rund 3 Volt cm/2 · 54′ fortnehmen, ergibt sich als wahrscheinliche Intensität der ungeschwächten Winkeleinstrahlung 8 Volt cm/2 · 54′ = 0,43 J. Dieser Wert ist daher in der dritten Ordinatenskale als Ausgangsintensität bei der Dicke $\delta = 0$ angenommen.

Die Hauptkurven seien nun genauer betrachtet. Der gestrichelte Teil der Hauptkurven ist mit Hilfe der später zu besprechenden Übergangskurven extrapoliert worden. Der Anfang der Kurven ist, da sich hier die Meßpunkte aus technischen Gründen nicht einzeichnen ließen, in der rechten Ecke der Figur noch einmal vergrößert dargestellt; dort sind auch die fehlenden Meßpunkte eingetragen.

Für $\delta > 40$ entspricht der Verlauf der Kurven dem, was man nach den bisherigen Messungen erwarten konnte. Die Kurven fallen zunächst ziemlich steil ab und werden bald wesentlich flacher. Sie sind nach dem Atomgewicht geordnet und ziehen sich allmählich immer dichter zusammen.

Im Anfangsteil weichen die Kurven völlig von dem bisher gefundenen ab. Hier ist ihre Reihenfolge gerade umgekehrt. Nur die Wasser- und Paraffinkurven, welche praktisch zusammenfallen, verlaufen wie eine normale Absorptionskurve. Bei Aluminium schwächt das erste Zentimeter Pb-Äquivalent die Ultrastrahlung kaum. Bei Fe, Pb und Hg ergibt sich sogar ein kleiner Zuwachs, der bei Pb und Hg außerhalb der Meßfehler liegt (Effekt = $-0{,}13$ Volt cm/2 · 54′ $\pm$ 0,04 bei Pb und $-0{,}16$ Volt/cm/2 · 54′ $\pm$ 0,04 bei Hg). Diese Anfangsbuckel sollen erst im Anschluß an die Übergangskurven weiter besprochen werden.

Um einen Überblick über die Größe der Schwächungskoeffizienten in den verschiedenen Stoffen zu geben, sind die Hauptkurven in Fig. 7 (siehe S. 651) unter Mitbenutzung der in Fig. 6 gestrichelten Teile logarithmisch aufgetragen worden. ($\log_{10} J$ als Funktion von δ.) Die Einstrahlung in dem Meßwinkel, die bei dieser logarithmischen Auftragung

[1]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928.

eingeht, ist nach den Ausführungen auf S. 642 nur geschätzt worden. Die Unsicherheit in dieser Schätzung steckt allein in der Berechnung der Winkelverteilung der Strahlung hinter allseitig 10 cm Pb, wobei der mittlere von 10 bis 30 cm Pb gültige Absorptionskoeffizient den Messungen von E. Steinke entnommen wurde. Es ist daher zu erwarten, daß bei der logarithmischen Auftragung die Absorptionskoeffizienten der Bleikurve von 10 bis 20 cm Pb mit den Steinkeschen Werten übereinstimmen. Daß dies ungefähr zutrifft, erkennt man aus Tabelle 6.

Tabelle 6.

Bereich in cm Pb	$\varkappa$ pro cm Pb	
	E. Steinke	Verfasser
10—20	0,01	0,01
20—30	0,0042	0,004

Sämtliche übrigen Schwächungskoeffizienten sind als neu gemessene Werte zu betrachten. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die hier gefundenen Werte sich nicht auf allseitig einfallende Strahlung beziehen. Die Werte der Schwächungskoeffizienten sind an den verschiedenen Stellen der Hauptkurven angeschrieben. Bei der Bleihauptkurve ist der Schwächungskoeffizient, wie auch bisher gefunden, zunächst sehr groß, nimmt aber dann sehr schnell ab. Bei 15 cm Pb ($\delta = 70$) ist er schon auf weniger als $^1/_{10}$ des Ausgangswertes gesunken. Hinter 15 cm Pb ändert sich der Schwächungskoeffizient nur noch wenig. Der mittlere Schwächungskoeffizient für die ersten 10 cm Pb ist 0,05 cm Pb. E. Steinke fand hierfür genau den gleichen Wert. Im weiteren Verlauf nimmt μ_{Pb} bis auf 0,0064 bei 30 cm ab. Bei der Eisenhauptkurve ändert sich der Schwächungskoeffizient viel weniger als bei Blei. Er ist anfangs halb so groß als für Blei, nimmt allmählich ab und beträgt am Ende der Kurve etwa 0,009. Ob dieser letzte Unterschied gegen Blei reell ist, läßt sich zurzeit noch nicht sagen, da die Genauigkeit hier nicht mehr ausreicht.

Der Schwächungskoeffizient für Paraffin und Wasser: 0,028 cm Pb, dürfte ungefähr mit dem Schwächungskoeffizienten für Luft im Meeresniveau übereinstimmen. E. Steinke findet für den allseitigen Schwächungskoeffizienten in Luft zwischen Davos (1600 m ü. M.) und Königsberg den Wert 0,020 cm Pb-Äquivalent; für den Winkelbereich von 30° ist ein größerer Wert zu erwarten.

4. *Die Übergangskurven.*

α) *Messung der Übergangskurven.*

A. Die Übergangskurven zwischen Blei und Eisen. a) Die Übergangskurve $(Pb—Fe)_1$. Bei dieser Kurve sollte der 4 cm-Punkt der Bleihauptkurve der Ausgangspunkt sein und dann untersucht werden, wie die Schwächungskurve weiter verläuft, wenn nun durch Fe geschwächt wird. Um diese Kurve möglichst einwandfrei zu messen und weit verfolgen zu können, wurde über jede Kammer in der Höhe von 50 bis 54 cm, also über dem Ausblendungspanzer, eine 4 cm starke Pb-Schicht angebracht (in Fig. 1 als Filter *F* bezeichnet). Jede Schicht bestand aus fünf Pb-Barren der Größe $4 \times 10 \times 50$ cm³, bedeckte also eine Fläche von 50×50 cm², so daß sie von der Mitte der Kammer aus gesehen etwa den gleichen Winkel einnahm wie die bei der Pb-Hauptkurve in 30 cm Höhe liegende 4 cm-Schicht von 40×40 cm² Fläche. Der Schwächungswert eines Filters in dieser Höhe ergab sich aus fünf Messungen, bei denen ein Filter *F* über einer Kammer mit einer 4 cm-Bleiplatte in Normalhöhe über der anderen Kammer verglichen wurde, zu 0,08 Volt cm/2 · 54′ kleiner als der entsprechende Wert von 2,09 der Hauptkurve. Die Differenz beträgt also bloß 4%. Die Übergangskurve ist daher am Punkt 4 cm der Hauptkurve angesetzt worden. Die weiteren Fe-Schichten wurden wieder, wie früher bei den Hauptkurven alle Absorber, symmetrisch um die 30 cm-Höhenlinie gepackt. Zur Kompensation des von den Fe-Schichten herrührenden Effektes dienten über der anderen Kammer entsprechende Pb-Schichten (Schwerpunkt ebenfalls in 30 cm Höhe). Die Messungen verliefen genau wie vorher. Die Absorber wurden nach den ersten 11 Stunden symmetrisch vertauscht, wobei jetzt die 4 cm-Filterschichten liegenbleiben konnten. Obwohl jetzt die gesamte zur Kompensation dienende Bleischicht etwas anders verteilt war als bei der Hauptkurve (es lagen ja jetzt 4 cm Pb als Filter oben), absorbierte sie innerhalb der Meßgenauigkeit genau so viel wie eine gleich große zusammenhängende Schicht bei der Bleihauptkurve. Dies erkennt man aus folgenden Kontrollmessungen.

Tabelle 7.

Dicke der Absorberschicht cm Pb	Absorptionswert dieser Schicht in Volt cm/2 · 54′	
	aus Pb-Hauptkurve interpoliert	gemessen, wenn 4 cm als Filter oben lagen
8	3,06	3,04
14	3,50	3,45
24	3,84	3,81

Die Punkte dieser Übergangskurve sind in Tabelle 8 in den mit $(Pb—Fe)_1$ bezeichneten Zeilen enthalten. Spalte 2 gibt Abszisse, Spalte 3 Ordinate des Ausgangspunktes an. Die Spalten 4 und 5 geben die Stärke der außer dem Pb-Filter vorhandenen Fe-Schichten an. Spalte 6 enthält die Dicke der außer dem 4 cm-Pb-Filter zur Kompensation gepackten Pb-Schicht und Spalte 7 in bekannter Weise den Differenzeffekt. Aus den Spalten 8 und 9 entnimmt man endlich Abszisse und Ordinate des gesuchten Punktes der Übergangskurve.

b) Die Übergangskurve $(Pb—Fe)_2$. Bei dieser Kurve wurde ähnlich wie bei der vorigen Kurve eine in Höhe von 50 bis 64 cm liegende, demnach 14 cm starke Pb-Schicht als Filter gewählt, die wieder eine Fläche von 50×50 cm² einnahm. Die Mehrabsorption eines solchen Filters von 14 cm gegen obiges von 4 cm ergab sich aus zwei Messungen zu 1,23 Volt cm/2 · 54′. Die Gesamtabsorption betrug also $2{,}01 + 1{,}23 = 3{,}24$ Volt cm/2 · 54′. Die Bestimmung dieses Wertes war insofern nicht ganz korrekt, als die die Symmetrie störende Pb-Schicht von 54 bis 64 cm Höhe, die bei dieser Messung z. B. über K_1 mehr lag als K_2, bei dieser Höhe auf K_2 abschirmend wirken konnte. Dieser Einfluß wurde durch eine Hilfsmessung bestimmt. (Es wurde dabei seitlich außerhalb des ganzen Panzers in Höhe von 54 bis 64 cm die gleiche Pb-Schicht gelegt, die jetzt nur auf die unmittelbar benachbarte Kammer abschirmend wirken konnte.) Es ergab sich eine an dem gemessenen Werte anzubringende Korrektion von 0,11 Volt cm/2 · 54′, die, zu obigem Wert von 3,24 Volt cm/2 · 54′ addiert, die Absorption der 14 cm-Pb-Schicht = 3,35 Volt cm/2 · 54′ ergibt, gegenüber 3,45 Volt cm pro 2 · 54′ der gleichen Schicht der Hauptkurve, was, wie aus der Hauptbleikurve folgt, nur einer Schicht von 11,5 cm Pb ($\delta = 52$) entspricht. Dieser Unterschied erklärt sich wahrscheinlich durch die kleinere Winkelausblendung; es war aber technisch nicht möglich, das Filter breiter zu machen. Die Übergangskurve wurde daher angesetzt an die Hauptkurve im Punkte: ($\delta = 52$, Volt cm = 3,35). Da die Pb-Hauptkurve an dieser Stelle sowieso schon ziemlich flach verläuft, hat es auf den Charakter der Übergangskurve keinen wesentlichen Einfluß, ob man sie etwas früher oder später ansetzen läßt. Die Meßpunkte dieser Kurve stehen in Tabelle 8.

c) Bei der *Übergangskurve* $(Pb—Fe)_3$ lag das 34 cm starke Filter wie folgt:

20 cm Pb von 30 bis 50 cm (Fläche 40×40 cm²),
14 cm Pb von 50 bis 64 cm (Fläche 50×50 cm²).

Die Gesamtabsorption dieser Schicht wurde durch Messung gegen 24 cm Pb (Höhe 20 bis 40 und 50 bis 54 cm) zu 3,92 Volt cm ermittelt. Diese Ab-

Tabelle 8. Übergangskurven von Blei nach Eisen.

Bezeichnung der Kurve	Ausgangspunkt		Dicke der Absorberschicht = Ausgangsschicht +		Differenzeffekt		Gesamtabsorberdicke	Gesamtabsorption
					gemessen gegen Ausgangspunkt + cm Pb	Größe in Volt cm/2 · 54′		
	δ	Volt cm	cm Fe	δ			δ	Volt cm/2 · 54′
$(Pb—Fe)_1$	18	2,09	1	3,5	0	0,03	21,5	2,12
			2	7	0	0,24	25	2,33
			4	14	0	0,56	32	2,65
			8	28	4	— 0,16	46	2,88
			12	42	4	— 0,02	60	3,02
			30	105	10	0,22	123	3,72
$(Pb—Fe)_2$	52	3,35	4	14	0	— 0,10	66	3,25
			10	35	0	0,02	87	3,37
			20	70	0	0,32	122	3,67
$(Pb—Fe)_3$	126	3,92	2	7	0	— 0,08	133	3,84
			4	14	0	0,01	140	3,93
			10	35	0	0,10	161	4,01

sorption entspricht nach der Bleihauptkurve einer Dicke von 28 cm Pb. Als Ausgangspunkt ist daher angenommen ($\delta = 126$; Volt cm = 3,92). Eine Korrektur dieses Wertes wegen der bei Messungen dieses Filters vorhandenen Asymmetrie der Absorberschichten ist hier im Gegensatz zu *b)* nicht notwendig, da die Schwächung bei Erhöhung des Panzers von 20 auf 30 cm an sich schon sehr klein ist. Das Eisen konnte hier bloß unterhalb der mittleren Normalhöhe angebracht werden, so daß die Kurve $(Pb—Fe)_3$ vielleicht etwas verfälscht ist. Die Meßpunkte dieser Kurve sind ebenfalls in Tabelle 8 zu finden.

d) Die Übergangskurve $(Fe—Pb)_1$. Diese Kurve nimmt ihren Ausgang von der Fe-Hauptkurve. In der Höhe von 50 bis 60 cm wurde über der einen Kammer eine 10 cm dicke Fe-Schicht aufgebaut (Fläche wieder 50×50 cm²). Die weitere Schwächung geschah durch Blei, dessen Schwerpunkt auch wieder in 30 cm Höhe lag. Das vorhandene Eisen gestattete es nicht, über beide Kammern das gleiche Fe-Filter aufzubauen. Über der anderen Kammer lag daher zunächst das 4 cm-Filter der Übergangskurve $(Pb—Fe)_1$ und zur Kompensation das weitere Blei in der normalen Höhe. Das Fe-Filter absorbierte 2,11 Volt cm/2 · 54′ (also fast genau so viel wie das zur Kompensation benutzte 4 cm-Pb-Filter). Ausgangspunkt der Kurve ist somit: ($\delta = 38$; Volt cm = 2,11). Die Meßpunkte dieser Kurve sind in Tabelle 9 enthalten.

Tabelle 9. Übergangskurven von Eisen nach Blei.

Bezeichnung der Kurve	Ausgangspunkt		Dicke der Absorberschicht = Ausgangsschicht +		Differenzeffekt		Gesamtabsorberdicke	Gesamtabsorption
					gemessen gegen	Größe in		
	δ	Volt cm	cm Pb	δ	cm Pb	Volt cm/2 · 54′	δ	Volt cm/2 · 54′
$(Fe-Pb)_1$	38	2,11	0,5	2,3	4	0,07	40,3	2,08
			0,9	4,1	4	0,15	42,1	2,16
			4	18	8	0,04	56	3,08
			10	45	14	0,13	83	3,61
$(Fe-Pb)_2$	77	3,14	0,7	3,2	Ausgpkt.	0,11	80,2	3,25
			3,0	13,5	„	0,57	90,5	3,71
$(Pb-Fe)_2-Pb$	80	3,30	1,3	5,7	Ausgpkt.	0,16	85,7	3,46
			4	1,8	„	0,50	98	3,80

e) Die Übergangskurve $(Fe—Pb)_2$. Diese Kurve nimmt ihren Ausgang direkt von der Eisenhauptkurve. Über beiden Kammern lagen 22 cm Fe in normaler Höhe um 30 cm. Die weitere Schwächung geschah durch Blei in der Höhe von 10 bis 14 cm. Ausgangspunkt ist: ($\delta = 77$; Volt cm $= 3{,}14$).

f) Die Übergangskurve $(Pb—Fe)_2—Pb$. Diese Kurve ist, wie schon ihre Bezeichnung sagt, eine Übergangskurve zweiter Art. Sie nimmt ihren Ausgang von der Übergangskurve $(Pb—Fe)_2$, und zwar von ($\delta = 80$; Volt cm $= 3{,}30$). Die Messungen gestalteten sich bei den beiden letzten Kurven wegen der Kleinheit der Effekte sehr schwierig. Die Meßpunkte sind als Mittelwerte in Tabelle 9 angegeben.

Die Eisenübergangskurven sind in Fig. 8 dargestellt. Die von der Bleihauptkurve ausgehenden Übergangskurven erreichen mehr oder weniger schnell die Eisenhauptkurve wieder, ebenso wie die vom Eisen ausgehenden Übergangskurven ziemlich steil zur Bleihauptkurve hinführen. Die Fe-Hauptkurve ist bis zu der mit einem Pfeil markierten Stelle gemessen. Da die Übergangskurven $(Pb—Fe)_1$ und $(Pb—Fe)_2$ die Hauptkurve schon vor dieser Stelle erreicht haben, wird durch diese Übergangskurven die Hauptkurve noch ein Stück fortgesetzt. Die Übergangskurve $(Pb—Fe)_3$ gestattet dann eine noch weitere Fortsetzung. Die beiden von nahezu gleicher Intensität, aber verschiedenen Kurven ausgehenden Übergangskurven $(Fe—Pb)_2$ und $(Pb—Fe)_2—Pb$ fallen innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen. (Es sei aber nochmals betont, daß hier bei diesen kleinen Effekten die Meßfehler zu groß sind, um eine sichere Entscheidung zu treffen.) Beachtlich ist noch der Anstieg der Kurven $(Pb—Fe)_2$ und $(Pb—Fe)_3$.

Tabelle 10. Übergangskurven von Blei nach Aluminium.

Bezeichnung der Kurve	Ausgangspunkt		Dicke der Absorberschicht = Ausgangsschicht +		Differenzeffekt		Gesamtabsorberdicke	Gesamtabsorption
					gemessen gegen Ausgangspunkt + cm Pb	Größe in Volt cm/2 · 54'		
	∂	Volt cm	cm Al	∂			∂	Volt cm/2 · 54'
$(Pb-Al)_1$	18	2,09	10	13	4	— 0,63	31	2,41
			24	31	8	— 0,72	49	2,68
			38	49,5	10	— 0,60	68	2,88
$(Pb-Al)_2$	52	3,35	6	7,8	0	— 0,06	60	3,29
			20	26	0	— 0,01	78	3,34
			38	49,5	0	0,03	102	3,38
$(Pb-Al)_3$	126	3,92	2	2,6	0	— 0,05	128,6	3,87
			10	13	0	— 0,18	139	3,74
			20	26	0	— 0,20	152	3,72

Tabelle 11.

Übergangskurven von Aluminium nach Blei und die Übergangskurve von Aluminium nach Eisen.

Bezeichnung der Kurve	Ausgangspunkt		Dicke der Absorberschicht = Ausgangsschicht +		Differenzeffekt		Gesamtabsorberdicke	Gesamtabsorption
					gemessen gegen cm Pb	Größe in Volt cm/2 · 54'		
	∂	Volt cm	cm	∂			∂	Volt cm/2 · 54'
(Al—Pb)	34,6	1,43	0,5 Pb	2,3	4	— 0,72	37	1,29
			0,9 „	4,1	4	— 0,45	38,7	1,56
			2 „	9	4	0,04	43,6	2,05
			4 „	18	6	0,10	52,6	2,80
			7 „	31,5	14	— 0,14	66	3,31
			10 „	45	14	0,10	80	3,55
			20 „	90	24	0,07	125	3,87
$(Pb-Al)_2-Pb$	78	3,34	0,5 Pb	2,3	Ausgpkt.	0,12	80,3	3,46
			0,9 „	4,1	„	0,19	82	3,53
			2 „	9	„	0,23	87	3,57
			4 „	18	„	0,34	96	3,68
$(Pb-Al)_3-Pb$	143	3,72	0,5 Pb	2,3	Ausgpkt.	0,06	145	3,78
			0,9 „	4,1	„	0,09	147	3,81
			2 „	9	„	0,24	152	3,96
			4 „	18	„	0,37	161	4,09
(Al—Fe)	34,6	1,43	1 Fe	3,5	4	— 0,49	38	1,52
			2 „	7	4	— 0,33	41,6	1,68
			6 „	21	8	— 0,56	55,6	2,48
			12 „	42	14	— 0,38	77	3,08

Tabelle 12. Übergangskurven von Blei nach Paraffin.

Bezeichnung der Kurve	Ausgangspunkt		Dicke der Absorberschicht = Ausgangsschicht +		Differenzeffekt gemessen gegen Ausgangspunkt + cm Pb	Differenzeffekt Größe in Volt cm/2·54'	Gesamtabsorberdicke	Gesamtabsorption
	δ	Volt cm	cm Par.	δ			δ	Volt cm/2·54'
$(Pb—Par.)_1$	18	2,09	8,7	4,3	0	0,06	22,3	2,15
			17,5	8,7	0	0,18	26,7	2,27
			39	19,4	0	0,30	37,4	2,39
$(Pb—Par.)_2$	52	3,35	8,7	4,3	0	— 0,10	56,3	3,25
			39	19,4	0	— 0,06	71,4	3,29
$(Pb—Par.)_3$	126	3,92	8,7	4,3	0	— 0,21	130	3,71
			17,5	8,7	0	— 0,14	135	3,78

Es ergibt sich also hier bei Vergrößerung der Schwächungsschicht eine Zunahme der Ionisation.

B. Übergangskurven zwischen Al *und* Pb. *a) Die Übergangskurven* $(Pb—Al)_1$, $(Pb—Al)_2$ *und* $(Pb—Al)_3$ haben genau die gleichen Ausgangspunkte wie die gleich numerierten Fe-Übergangskurven $(Pb—Fe)_{1-3}$. Die hierzu gehörige Tabelle ist Tabelle 10.

b) Die Übergangskurve (Al—Pb) führt von der Aluminiumhauptkurve zur Pb-Hauptkurve. Diese Kurve wurde prinzipiell genau so aufgenommen, wie die Übergangskurve $(Fe—Pb)_1$. Das Al-Filter nahm eine Dicke von 24 cm ein und lag in der Höhe von 40 bis 64 cm (die obersten 14 cm wieder in einer Fläche von 50 × 50 cm²). Als Ausgangspunkt ergab sich: ($\delta = 34{,}6$; Volt cm = 1,43). Meßpunkte siehe in Tabelle 11.

c) Die Übergangskurven $(Pb—Al)_2—Pb$ *bzw.* $(Pb—Al)_3—Pb$ sind Übergangskurven zweiter Art, die, wie sich aus ihren Bezeichnungen erkennen läßt, ihren Ausgang von der Übergangskurve $(Pb—Al)_2$ bzw. $(Pb—Al)_3$ nehmen. Die Ausgangspunkte ergeben sich aus der zugehörigen Tabelle 11. Das zur weiteren Schwächung dienende Blei lag in der Höhe von 10 bis 14 cm. Die bisher genannten Al-Übergangskurven sind in Fig. 9 eingezeichnet. Ihr Verlauf ist ähnlich wie bei den Eisenübergangskurven. Da größere Schichtdicken als 40 cm nicht benutzt werden konnten, ließen sich weder die Hauptkurve noch die von Pb nach Al führenden Übergangskurven weit genug verfolgen, um über das Zusammenlaufen dieser Kurven genauere Aussagen zuzulassen. Es wurde versucht, unter der Annahme, daß der letzte Punkt von $(Pb—Al)_3$ bereits auf der Hauptkurve liegt, den Verlauf der Kurven soweit zu extrapolieren, wie die Pb- und Fe-Kurven

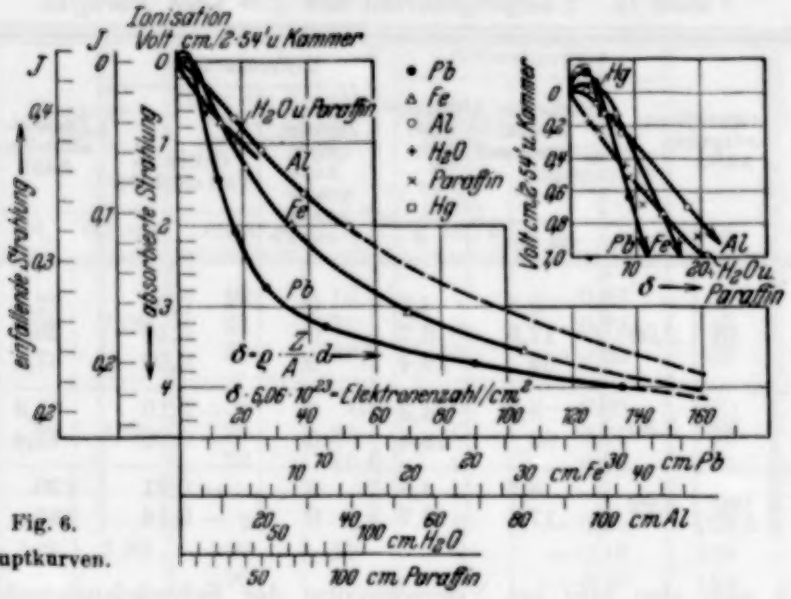


Fig. 6.
Hauptkurven.

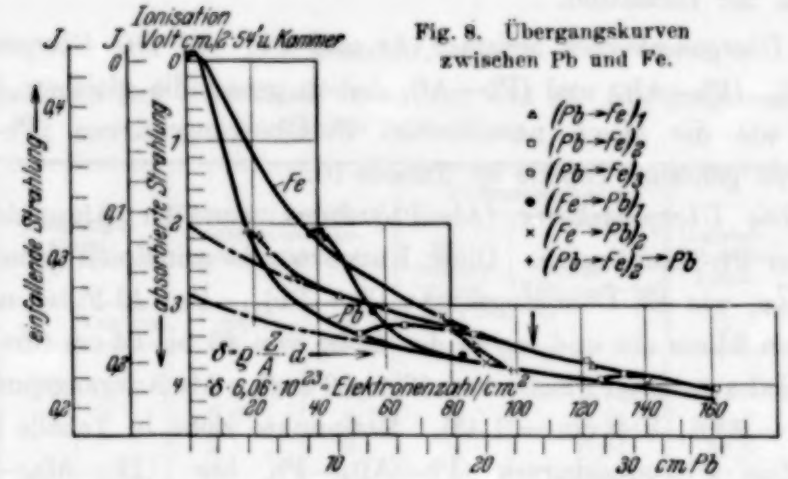


Fig. 8. Übergangskurven zwischen Pb und Fe.

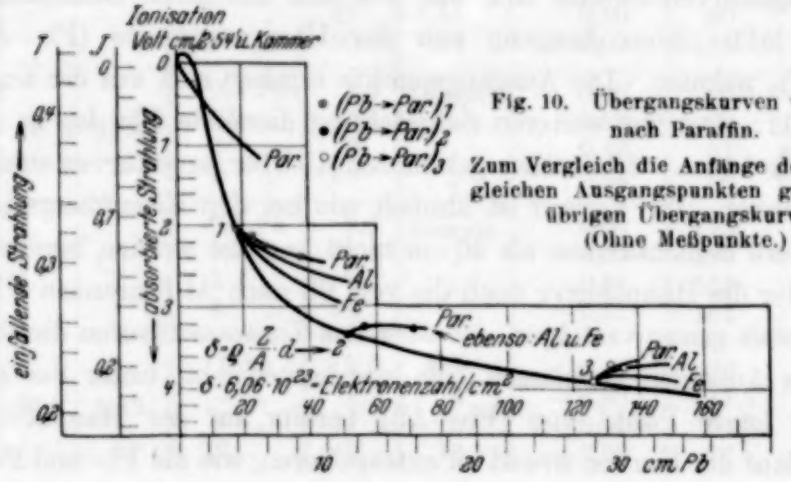


Fig. 10. Übergangskurven von Blei nach Paraffin.

Zum Vergleich die Anfänge der zu den gleichen Ausgangspunkten gehörenden übrigen Übergangskurven. (Ohne Meßpunkte.)

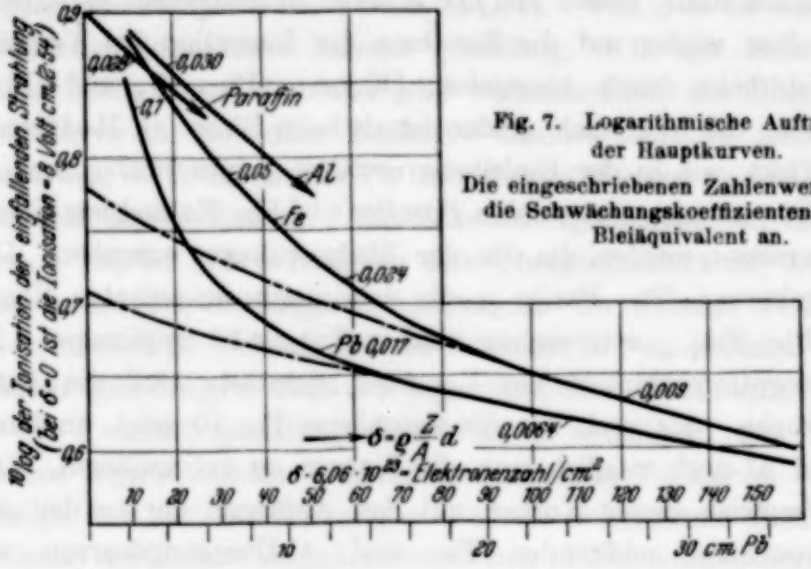


Fig. 7. Logarithmische Auftragung der Hauptkurven.

Die eingeschriebenen Zahlenwerte geben die Schwächungskoeffizienten pro cm Bleiäquivalent an.

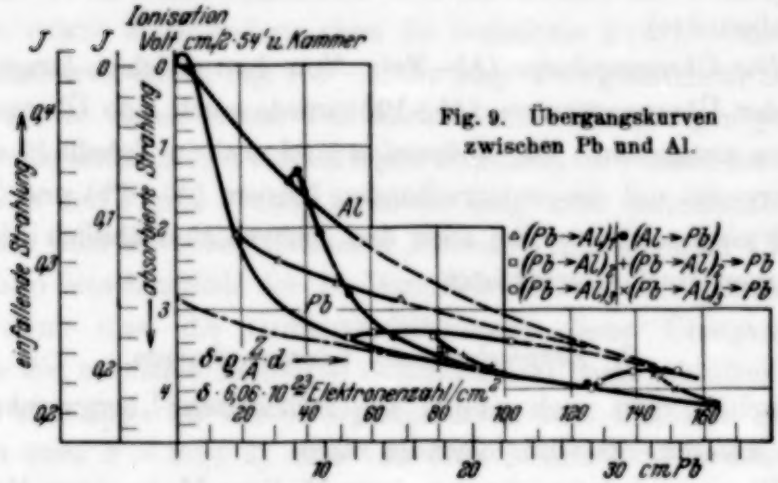


Fig. 9. Übergangskurven zwischen Pb und Al.

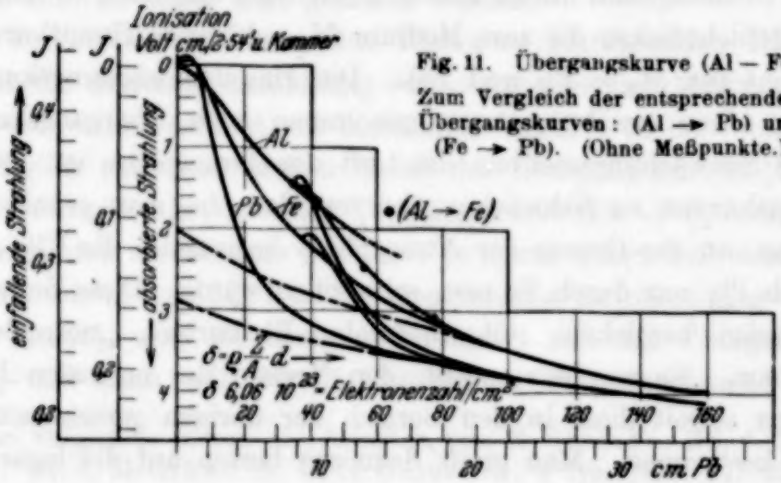


Fig. 11. Übergangskurve (Al — Fe).

Zum Vergleich der entsprechenden Übergangskurven: (Al → Pb) und (Fe → Pb). (Ohne Meßpunkte.)

aufgenommen sind. Dieser Teil der Kurven ist gestrichelt gezeichnet. Es sei auch hier wieder auf die Zunahme der Ionisation bei Vergrößerung der Schichtdicke durch Aluminium [Kurven $(Pb—Al)_2$ und $(Pb—Al)_3$] hingewiesen, die hier noch größer ist als beim Eisen. G. Hoffmann hat diesen Effekt, wie in der Einleitung erwähnt, schon 1927 gefunden.

C. Übergangskurven zwischen Paraffin und Pb. Es sind nur Übergangskurven gemessen worden, die von der Bleihauptkurve ausgehen. Die drei Übergangskurven $(Pb—Par.)_{1-3}$, die den gleich numerierten Übergangskurven $(Pb—Fe)_{1-3}$ entsprechen, sind in Tabelle 12 eingetragen. Die geringe Absorptionsfähigkeit des Paraffins gestattete bloß die Aufnahme kurzer Stücke. Sie sind, wie die zugehörige Fig. 10 zeigt, zu kurz, um, wie es bei Al noch möglich war, die Kurven zu extrapolieren. Dagegen ist ein Vergleich dieser Kurven mit den Anfängen der zu den gleichen Ausgangspunkten gehörenden Fe- und Al-Übergangskurven wichtig. Die letzteren Kurven sind daher mit in die zugehörige Fig. 10 eingezeichnet (ohne Meßpunkte).

D. Die Übergangskurve (Al—Fe). Von dem gleichen Ausgangspunkt wie bei der Übergangskurve (Al—Pb) wurde auch eine Übergangskurve nach Eisen untersucht. Die Meßpunkte sind noch in Tabelle 11 enthalten. Diese Kurve ist mit den entsprechenden Kurven (Al—Pb) und $(Fe—Pb)_1$ in Fig. 11 eingezeichnet. Bei allen drei Kurven sind ähnlich wie bei den Hauptkurven Buckel angedeutet.

β) Besprechung der Übergangskurven.

Betrachtet man noch einmal alle gemessenen Übergangskurven, so läßt sich zusammenfassend folgendes sagen.

Die Übergangskurven die von einem Medium M_1 zu einem Medium M_2 größerer Ordnungszahl „hinabführen", erreichen alle nach verhältnismäßig kleinen Schichtdicken die zum Medium M_2 gehörende Hauptkurve wieder (untersucht für M_2 = Pb und Fe). Die Hauptschwächungskurven sind nun, wie schon erwähnt, streng genommen auch Übergangskurven, da das erste Schwächungsmedium die Luft der Atmosphäre ist. Sie stellen Übergangskurven zu Schwächungskurven dar, die man erhalten würde, wenn man, an der Grenze der Atmosphäre beginnend, die Ultrastrahlung nur durch Pb, nur durch Fe usw. schwächen würde. Diese Schwächungskurven seien bezeichnet mit „normaler Bleikurve", „normaler Eisenkurve" usw. Es wurde versucht, den Verlauf der normalen Bleikurve, wenigstens soweit diese in den Bereich der übrigen gemessenen Kurven fällt, zu bestimmen. Man greift dazu am besten auf die logarithmische

Auftragung der Hauptkurven zurück (Fig. 7). Von $\delta = 70$ verläuft die logarithmische Hauptkurve nahezu geradlinig, d. h. der Schwächungskoeffizient bleibt konstant. Hier wird wahrscheinlich der Übergang der Hauptbleikurve zur normalen Bleikurve beendet sein; die letztere wird also von etwa $\delta = 70$ an mit der Pb-Hauptkurve übereinstimmen. Schreibt man die sehr starke Änderung des Schwächungskoeffizienten für Blei in dem ersten Teil der Kurve lediglich dem Übergangseffekt zu, und nimmt man daher den Schwächungskoeffizienten für die normale Pb-Kurve in dem betrachteten Bereich als nahezu konstant an, so braucht man nur den letzten geradlinigen Teil der logarithmischen Bleihauptkurve (von $\delta = 70$ bis $\delta = 160$) geradlinig nach links zu verlängern und hat dann den ganzen logarithmischen Verlauf der normalen Bleikurve. Nun hat sich gezeigt, daß auch bei Messungen in einem einheitlichen Medium (Luft bzw. Wasser) der Schwächungskoeffizient sich in dem vorliegenden Gebiet, d. h. hinter 10 m Wasseräquivalent, von der Grenze der Atmosphäre an gerechnet, relativ stark ändert, etwa im Verhältnis 2 : 1[1]). Daher ist die normale Bleikurve, die in Fig. 7 durch die lang–kurz gestrichelte Kurve angedeutet ist, in ihrem ersten Teil leicht nach oben gebogen gezeichnet. Aus diesem logarithmischen Verlauf ergibt sich dann der Verlauf der normalen Bleikurve in den Fig. 8, 9 und 11 (untere lang–kurz gestrichelte Kurve). Der Verlauf aller zu dieser normalen Bleikurve hinführenden Übergangskurven (also einschließlich der Pb-Hauptkurve) läßt sich genauer untersuchen, wenn man die Ordinatendifferenzen dieser Übergangskurven gegenüber der normalen Bleikurve bestimmt und deren Abfallen verfolgt. Es ergibt sich dann für alle Übergangskurven zum Blei eine Halbwertsdicke von etwa $\delta = 8\ (\pm 2)$, also von etwa 2 cm Pb. Bei den Kurven, die einen Anfangsbuckel aufweisen, ist bei dieser Untersuchung das erste Stück der Kurven außer acht gelassen worden.

Der Verlauf der zur normalen Bleikurve hinführenden Übergangskurven scheint demnach unabhängig vom vorangehenden Medium zu sein.

Es wurde auch versucht, die normale Eisenkurve zu bestimmen. Aus dem anfänglich noch sehr steilen Abfall der Übergangskurven $(Pb—Fe)_1$ und dem sofortigen Ansteigen der Übergangskurve $(Pb—Fe)_2$ (siehe Fig. 8) schließt man, daß die normale Fe-Kurve in ihrem ersten Teil etwa so verlaufen muß, wie in den Fig. 8 und 11 eingezeichnet ist (obere lang–kurz gestrichelte Kurve), und im übrigen Teil dann mit der Übergangskurve $(Pb—Fe)_1$ und dann mit der Fe-Hauptkurve übereinstimmend (hieraus

[1]) Man vergleiche hierzu die Arbeiten von E. Steinke, ZS. f. Phys. **58**, 183, 1929; R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **37**, 235, 1931.

ergibt sich dann der Verlauf in Fig. 7, obere lang–kurz gestrichelte Kurve). Untersucht man genau so, wie oben bei Blei ausgeführt, die beiden zu dieser normalen Fe-Kurve hinführenden Übergangskurven [Fe-Hauptkurve und (Al—Fe), Fig. 11], so findet man auch hier für beide eine gleiche Halbwertsdicke, die hier 5 cm Pb-Äquivalent beträgt (= 6,5 cm Fe).

Allgemein scheint demnach bei einem Übergang von einem Medium M_1 zu einem Medium M_2 höherer Ordnungszahl der Verlauf der Übergangskurve im wesentlichen nur durch M_2 bestimmt zu sein.

An Übergangskurven, die von einem Medium mit größerem Z zu einem Medium mit kleinerem Z führen, sind nur solche gemessen, die von Blei ausgehen. Die relative Lage dieser Kurven ist aus Fig. 10 ersichtlich. Bei den von Punkt 1 ausgehenden Kurven ist die Reihenfolge die gleiche wie bei den Hauptkurven. Die vom Punkt 2 ausgehenden Kurven fallen innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen. Die im Punkte 3 beginnenden Kurven haben wahrscheinlich auch die gleiche Reihenfolge wie die Hauptkurven, wenigstens liegt die $(Pb—Fe)_3$-Kurve tiefer als die anderen beiden, die innerhalb der Meßgenauigkeit zusammenfallen. Die im Punkte 1 ansetzenden Kurven haben alle fallende Tendenz, während die Kurven beim Punkte 3 sämtlich ansteigen. Zwischen 1 und 2 wird daher eine Stelle sein, wo die Kurven nahezu wagerecht verlaufen. Dies scheint in der Nähe des Punktes 2 der Fall zu sein. Bei den in einem größeren Bereich verfolgbaren Übergangskurven, die nach Al bzw. Fe führen, sei das „Loslösen" von der Pb-Kurve noch näher betrachtet.

Bildet man z. B. bei den Übergangskurven $(Pb—Fe)_1$, $(Pb—Fe)_2$ und $(Pb—Fe)_3$ die Ordinatendifferenzen gegen die Pb-Hauptkurve und trägt sie als Funktion der Schichtdicke δ (von ihrem Ausgangspunkt an gerechnet) auf, so erhält man die in Fig. 12a entsprechend mit $(Pb—Fe)_1^*$, $(Pb—Fe)_2^*$ und $(Pb—Fe)_3^*$ bezeichneten Kurven. Außerdem ist noch die mit Fe* bezeichnete Kurve eingetragen, welche sich ergibt, wenn man die Ordinatendifferenzen zwischen Fe-Hauptkurve und Pb-Hauptkurve bildet und als Funktion der Schichtdicke aufträgt, die vom Schnittpunkt der beiden Kurven nach dem Buckel aus gerechnet wurde. Diese Kurve steht mit den drei anderen in engem Zusammenhang, denn sie gibt auch wie diese an, um welchen Betrag die Intensität in Fe höher bleibt als in Pb, wenn man vom gleichen Ausgangspunkt ausgeht. Für Al ergeben sich in genau der gleichen Weise die in Fig. 12b eingezeichneten Kurven. Alle acht Kurven steigen zunächst bis zu einem Maximum an, um dann wieder abzunehmen. Abgesehen von den Kurven Fe* und Al* ist das Maximum sehr flach. Das Maximum ist um so kleiner, je größer das δ des zugehörigen Ausgangs-

punktes der Pb-Kurve ist. [Bei $(Pb—Al)_3$ allerdings ist das Maximum innerhalb des Meßfehlers nicht kleiner als bei $(Pb—Al)_2$]. Bei den Eisenkurven ist das Maximum immer kleiner als bei den entsprechenden Al-Kurven. Der Anstieg bis zum Maximum erfolgt wesentlich schneller als der nachherige Abfall. Wichtig erscheint die Tatsache, daß die Halbwertsdicke (das ist die Dicke, bei der die Hälfte des Maximumwertes erreicht ist) bei allen Kurven die gleiche ist, und zwar etwa gleich $\delta = 6$ (1,3 cm Pb).

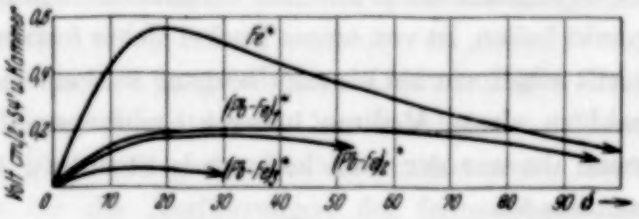


Fig. 12a.

5. Die Buckel.

In diesem Abschnitt sollen die Buckel genauer besprochen werden, was vor Kenntnis der Übergangskurven nicht möglich war.

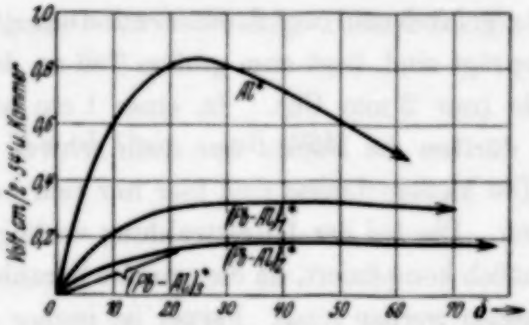


Fig. 12b.

Zur Erklärung der Buckel bieten sich folgende Möglichkeiten: die Buckel sind entweder durch die Ultrastrahlung bedingt oder durch radioaktive Verunreinigung der benutzten Absorber; nimmt man z. B. bei der Bleihauptkurve an, daß der Buckel durch Ra-Verunreinigung hervorgerufen sei, dann müßte die Hauptkurve für die Ultrastrahlung allein in ihrem ersten Teil sofort nach unten führen, und zwar mit der Anfangsneigung, die die gemessene Hauptkurve hinter dem Buckel hat. Auf Grund dieser Überlegung läßt sich die von einem etwaigen Ra-Gehalt herrühren könnende Ionisation bestimmen. Sie erreicht schon nach 1 cm Pb einen Sättigungswert von 0,1 Volt cm/$2 \cdot 54' = 0{,}054\,J$. Um diesen Betrag läge dann die gemessene Hauptkurve in ihrem ganzen weiteren Verlauf zu hoch. Ein aus dem Sättigungswert geschätzter Ra-Gehalt ergibt einen unwahrscheinlich hohen Wert. Noch unwahrscheinlicher dürfte wohl ein entsprechender Ra-Gehalt des Hg sein. Ferner erscheint auch eine Ordnung des Ra-Gehaltes nach der Dichte der Stoffe, wie aus der Größe der Buckel folgen würde, als äußerst unwahrscheinlich. Endlich müßte sich eine relativ große (0,1 Volt cm/$2 \cdot 54'$) bei Blei vorhandene Ra-Strahlung durch Paraffin, welches dann ja kein Ra enthalten

kann (da kein Buckel vorhanden) absorbieren lassen. Die Paraffinübergangskurven bleiben jedoch immer sofort beträchtlich über der Bleihauptkurve. Man wird somit annehmen dürfen, daß die Buckel nicht durch radioaktive Verunreinigung hervorgerufen sind, sondern durch die Ultrastrahlung.

Die Buckel treten nicht nur bei den Hauptkurven, sondern auch bei den Übergangskurven (Al—Pb), (Al—Fe) und $(Fe—Pb)_1$ auf, bei den anderen Übergangskurven zu Blei, die bei einer Schichtdicke $\delta > 50$ ihren Ausgangspunkt haben, ist von einem Buckel nichts festzustellen. Die Buckel scheinen nicht allgemein bei einem Übergang von einem Medium kleiner Ordnungszahl zu einem Medium höherer Ordnungszahl aufzutreten, sondern nur, wenn die aus der Luft kommende Strahlung noch nicht sehr geschwächt worden ist.

Die Buckel sind wahrscheinlich identisch mit dem von E. Steinke bei Fe gefundenen, auf S. 626 erwähnten Effekt. Daß sie hier so deutlich ausgeprägt sind, liegt zum großen Teil an der geringen Dicke der Kammerwände (nur 2 mm Cu). In einer 1 cm starken Stahlionisationskammer z. B. dürften die Buckel nur noch schwer festzustellen sein[1]).

Die Meßergebnisse sind hier nur rein beschreibend genauer untersucht worden. Die bei der Ultrastrahlung vorliegenden Verhältnisse sind außerordentlich kompliziert, da die primäre Strahlung an sich schon als inhomogen angesehen werden muß. Ferner ist immer ein beträchtlicher unbekannter Teil Sekundärstrahlung aus Luft vorhanden, und nicht zuletzt ist der Charakter der Ultrastrahlung selbst noch nicht einwandfrei geklärt (Elektronenstrahlung oder γ-Strahlung). Man stößt daher bei der Deutung der Meßergebnisse auf große Schwierigkeiten. Die Erörterung der Frage, welche Annahmen sich unter Berücksichtigung der bisherigen Forschungsergebnisse über ähnliche durchdringende Strahlen (γ- und β-Strahlung der radioaktiven Elemente) für den Charakter und die Eigenschaften der Ultrastrahlung aufstellen lassen und wie diese Annahmen mit den hier gefundenen Meßergebnissen verträglich sind, soll daher einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

Die Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut in Königsberg auf Anregung von Herrn Privatdozent Dr. E. Steinke ausgeführt. Von der Helmholtz-Gesellschaft bereitgestellte Gelder ermöglichten die Beschaffung

[1]) Es sei darauf hingewiesen, daß V. F. Hess aus gewissen Überlegungen auf solche Buckel schloß, diese aber mit seiner Apparatur nicht nachweisen konnte; siehe Phys. ZS. **28**, 882, 1927, Abschnitt 6. (Auf die Hesssche Annahme, die sich nach vorliegenden Messungen nicht halten läßt, wird in der späteren theoretischen Arbeit noch einzugehen sein.)

der zur Versuchsanordnung benötigten Einzelteile und Apparate, sowie der teuren Absorber. Ein großer Teil des Bleipanzers wurde in uneigennütziger Weise von der Koholyt A.-G. (Abteilung Königsberg-Sackheim) in passende Form gegossen und für die Dauer der Messungen überlassen. Bei den Messungen wurden teilweise Materialien und Hilfsapparate benutzt, die Herrn Dr. E. Steinke von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden sind. Für die Unterstützungen sei auch an dieser Stelle gedankt.

Dank schulde ich ferner meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. W. Kaufmann und Herrn Privatdozent Dr. E. Steinke; Herrn Prof. Schlossmacher für Überlassung des Beobachtungsraumes, Herrn Mechanikermeister Müller für die Ausführungen der feinmechanischen Arbeiten, Herrn Steffen für den Bau der Registriervorrichtung und den Lehrlingen Tablack und Jürgasch für tatkräftige Hilfe beim Bewegen der schweren Panzer.

Königsberg i. Pr., 1. Phys. Inst. d. Univ., Juli 1931.

Verstärkung des Stromes in Photozellen durch Gasentladung.

Von **P. W. Timofeev** und **N. S. Chlebnikow** in Moskau.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1931.)

Einleitung. Bei der ersten Konstruktion der Photozellen hat man zur Verstärkung des Photostromes aus der Oberfläche der Kathode unselbständige Gasentladung angewandt. Die Verstärkung des Stromes wird dadurch bewirkt, daß die aus der Oberfläche der Kathode durch Lichtwirkung ausgelösten Elektronen bei ihrer Bewegung zur Anode die Gasmoleküle ionisieren und neue Elektronen befreien. Der Gesamtstrom wird dadurch größer. In Fig. 1 ist die Stromspannungscharakteristik bei konstanter Beleuchtung der gasgefüllten Photozellen dargestellt. Auf der Ordinatenachse ist die Größe i/i_0 aufgetragen, wo i der zur Anode gelangende Gesamtstrom, i_0 der aus der lichtempfindlichen Kathode austretende reine Photostrom ist. Die Größe i/i_0 nennen wir den „Verstärkungskoeffizienten".

Für den unteren Teil AB der Charakteristik ist die Größe $i/i_0 < 1$, d. h. nicht alle aus der Kathode austretenden Elektronen gelangen zur Anode. Dann folgt der Teil BD der Charakteristik, den man zur Stromverstärkung ausnutzt, wo $i : i_0 > 1$ ist. Die Steilheit wird bei zunehmender Spannung ständig größer bis zum Punkt D, wo bei einer gegebenen Beleuchtungsstärke die selbständige Entladung einsetzt. Beim Beginn der selbständigen Entladung wird der Strom dermaßen erhöht, daß die Proportionalität zwischen Beleuchtungsstärke und Strom durch die Photozelle verschwindet. Daher ist der Punkt D die obere Grenze des „Betriebsteiles" der Charakteristik.

Bei Veränderung des Photostromes verschieben sich die Kurven der Charakteristik (Fig. 2) parallel mit sich selbst; und die Endpunkte beschreiben eine Kurve (wie das Campbell gezeigt hat), welche die Zündspannung der selbständigen Entladung in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke darstellt. Die Kurven der Fig. 2, die der Arbeit Campbells[1]) entnommen sind, zeigen die obenerwähnte Beziehung für eine sphärische Photozelle. Aus dem Verlauf der Kurven ersieht man weiter, daß bei Annäherung an den Punkt D (Beginn der

[1]) Phil. Mag. **3**, 945, 1927, Nr. 17.

selbständigen Entladung) die Parallelität und somit auch die Proportionalität zwischen Beleuchtungsstärke und Photozellstrom aufhört. Bei zunehmender Beleuchtungsstärke (oder i) verschiebt sich der Endpunkt D nach der Seite der niedrigen Spannungen, was eine Verkleinerung des Verstärkungskoeffizienten (i/i_0) bedeutet; mit anderen Worten: eine Vergrößerung der Beleuchtungsstärke bedeutet eine Herabsetzung der günstigen Arbeitsspannung an der Photozelle, wodurch die Ionisation vermindert wird; daher ist bei größerer Beleuchtungsstärke die Stromverstärkung kleiner.

Alle die erwähnten Eigenschaften der Charakteristik sind mit der Form der Elektroden, dem Gasdruck und der Beschaffenheit des Gases

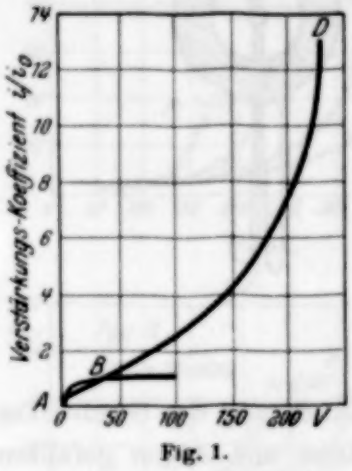


Fig. 1.

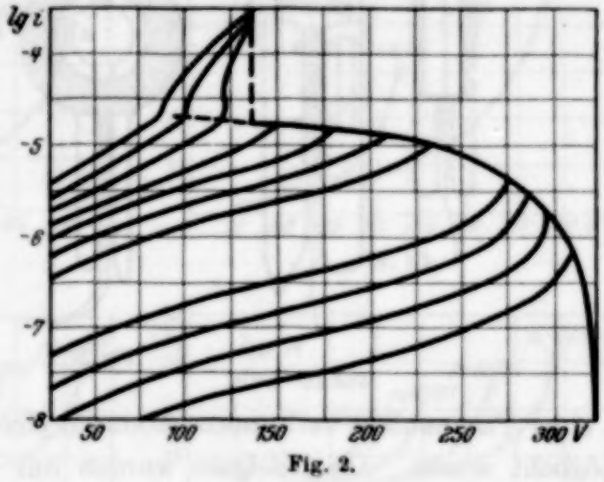


Fig. 2.

veränderlich. Die Hauptforderung bei der Konstruktion der Photozelle und der Wahl des Füllgases zielt darauf, einen großen Verstärkungskoeffizienten herauszuholen. Zweck dieser Arbeit ist, den Einfluß der die Beschaffenheit der Photozelle bestimmenden Parameter auf den Verstärkungskoeffizienten zu bestimmen.

Beschreibung der Konstruktion der untersuchten Photozellen. Die Elektroden in den untersuchten Photozellen haben die am meisten gebräuchliche Form (Fig. 3) in den Photozellen A und B, in den sogenannten „sphärischen" bedeckte die empfindliche Schicht mit Ausnahme der Einleitungsöffnung die ganze innere Oberfläche der Zelle. Die Anode hatte im ersten Falle die Form einer Kugel, im zweiten die eines Ringes. Die Photozelle D hatte parallele plattenförmige Elektroden, mit veränderlichem Abstand; um den Randeffekt in der Feldverteilung zu eliminieren, hat man den Elektroden eine entsprechend gebogene Form gegeben. Die Photozelle C hatte Zylinderform (Durchmesser 27 mm). Der an der Achse befestigte Nickelin-

draht von 1 mm Durchmesser diente als Anode. Als lichtempfindliche Schicht wurde in allen Photozellen Kalium verwandt, welches auf einer Unterlage aus Magnesium oder Silber angebracht war.

Die Meßmethode. In Fig. 4 ist die bei den Messungen verwandte Schaltung dargestellt; F ist die Photozelle, G das Galvanometer, R der Widerstand (150000 Ohm, bei allen Messungen konstant), V das Voltmeter. Als Spannungsquelle diente eine Akkumulatorenbatterie B, die an das Potentiometer geschaltet war. Die Photozelle war bei allen Messungen

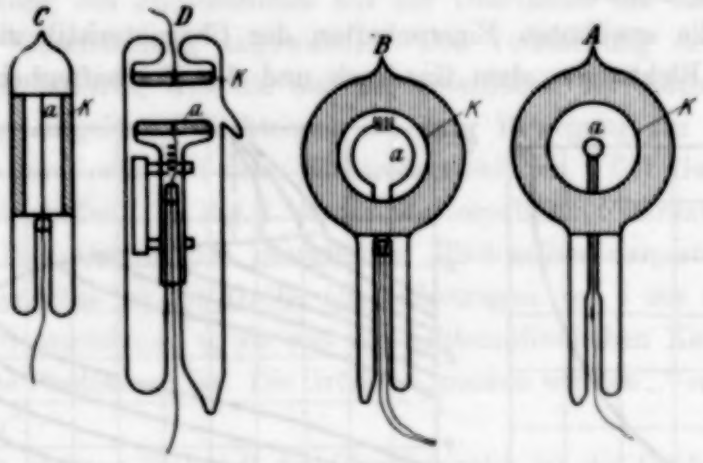


Fig. 3.

mit einer Pumpanlage verbunden, wodurch eine Änderung des Gasdruckes ermöglicht wurde. Die Edelgase wurden mit Neon und Argon gefüllten Ballonen entnommen, die an die Pumpanlage angeschmolzen waren. Die Gase wurden nach einer im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode gereinigt. Nach Anfertigung der Photozelle wurden sie an die oben skizzierte Schaltung angeschlossen, die Beleuchtungsstärke wurde so gewählt, daß der Strom bei Abwesenheit von Gas in der Photozelle $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Amp. betrug. Die Photozelle wurde dann beziehungsweise mit Neon oder mit Argon bis zu verschiedenen Drucken gefüllt. Für jeden Druck wurde eine Charakteristik aufgenommen, die der in Fig. 1 gezeichneten analog ist. Der Gang der Messung war folgender: es wurde die Zündspannung bestimmt (Beginn der selbständigen Entladung), welche durch einen sprunghaften Stromzuwachs gekennzeichnet war. Trat der Sprung nicht ein, was bei den untersuchten Drucken öfters vorkam, so wurde als die Spannung, bei der die selb-

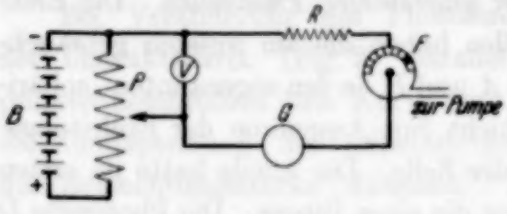


Fig. 4.

ständige Entladung beginnt, diejenige angenommen, bei welcher der im Dunkeln fließende Strom den Wert $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Amp. hat. Die Strommessungen wurden weiter bei verschiedenen sinkenden Spannungen an der Photozelle ausgeführt, beginnend mit einer Spannung, die um 2 bis 2,5 Volt niedriger als die Zündspannung war.

Meßergebnisse. Es wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren für eine große Anzahl Photozellen bei verschiedenen Gasdrucken Charakteristiken aufgenommen. Einige dieser Charakteristiken sind in den Fig. 5

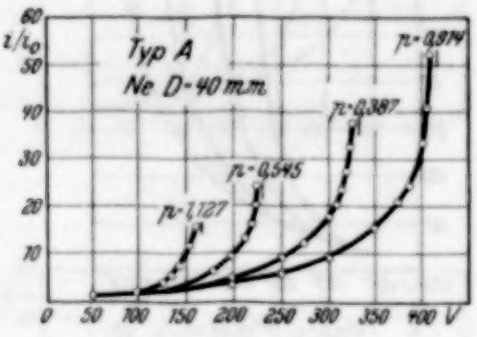


Fig. 5a.

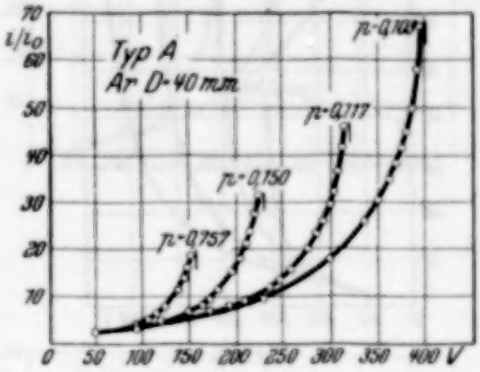


Fig. 5b.

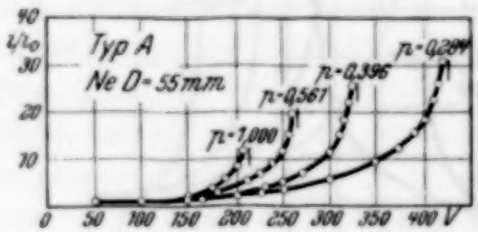


Fig. 6a.

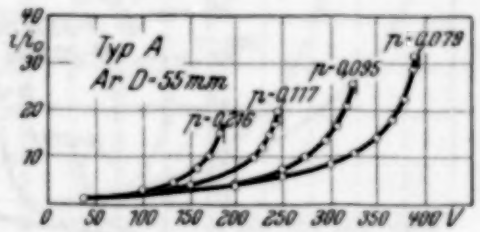


Fig. 6b.

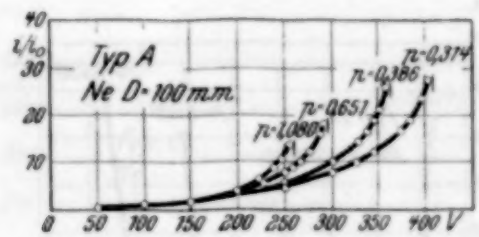


Fig. 7a.

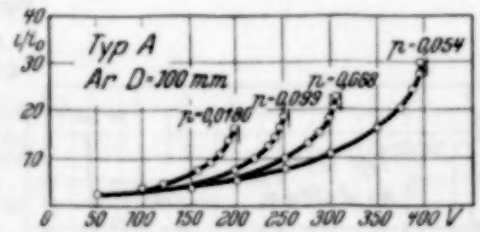


Fig. 7b.

bis 13 zu sehen. In diesen Figuren sind A, B, C, D verschiedene Typen von Photozellen (siehe oben), p der Gasdruck, d der Elektrodenabstand, D der Durchmesser der Photozelle, ϑ der Durchmesser des Ringes. Ein Strich am oberen Teil der Charakteristik zeigt die Spannung an, bei welcher die selbständige Entladung beginnt. Wenn die selbständige Entladung nicht sprunghaft einsetzt, ist neben der Charakteristik kein Strich gezeichnet.

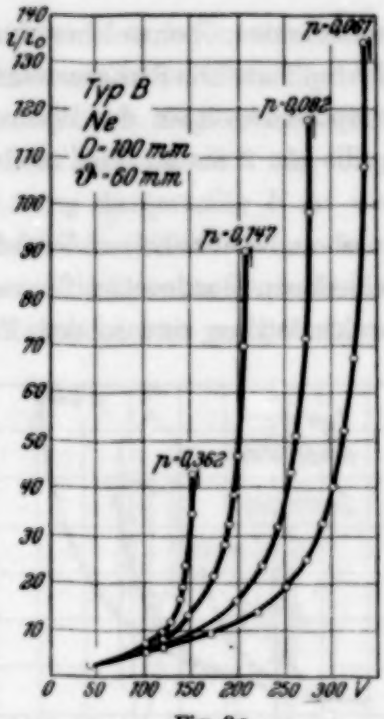


Fig. 8a.

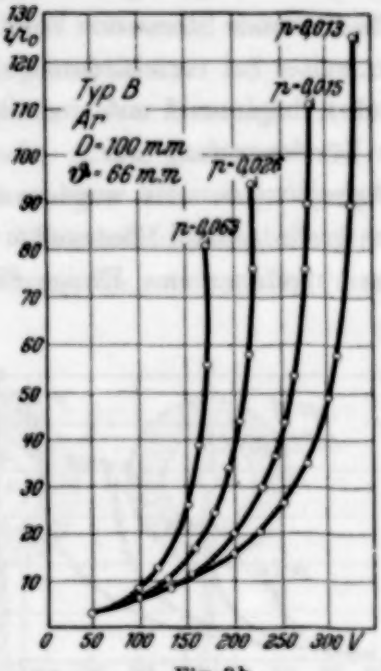


Fig. 8b.

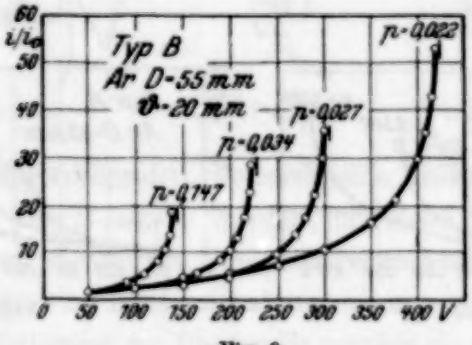


Fig. 9.

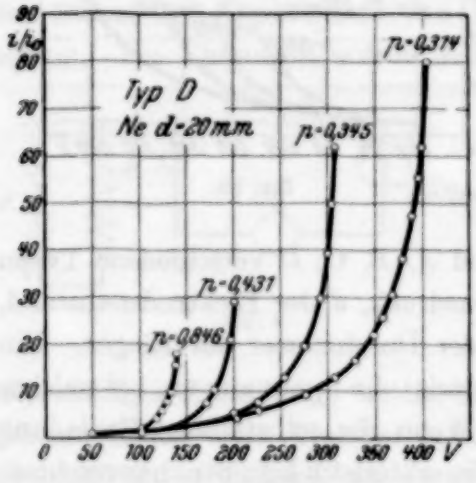


Fig. 10a.

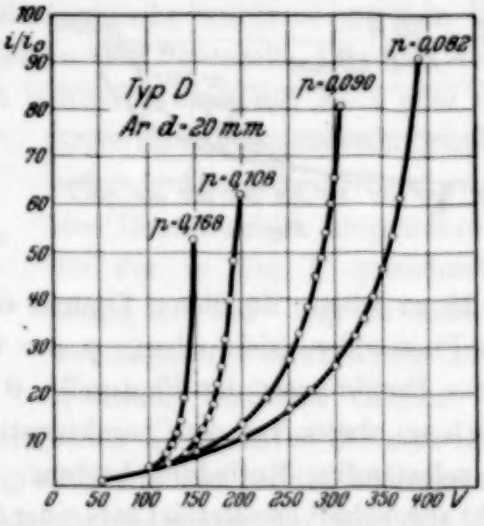


Fig. 10b.

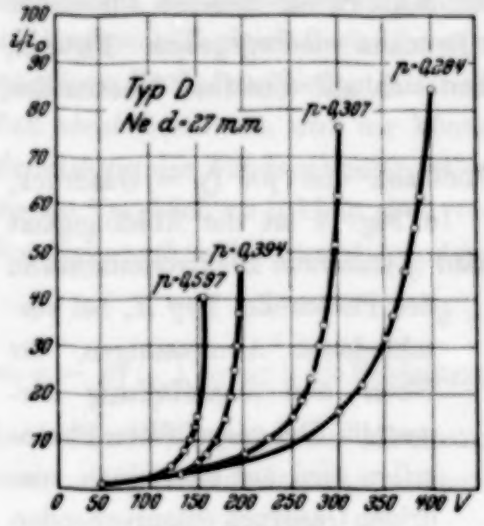


Fig. 11a.

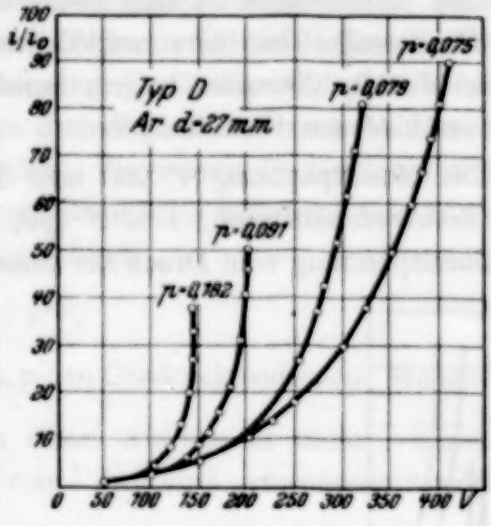


Fig. 11b.

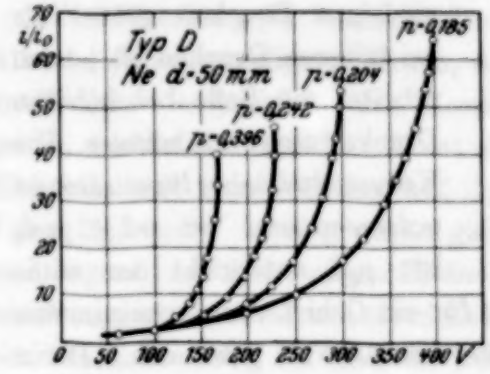


Fig. 12a.

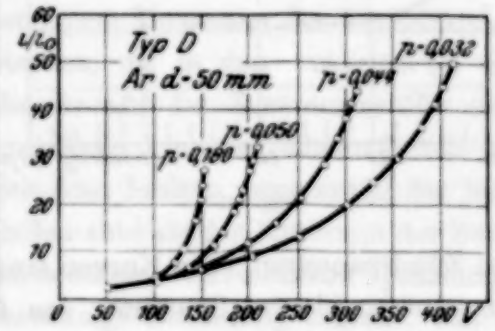


Fig. 12b.

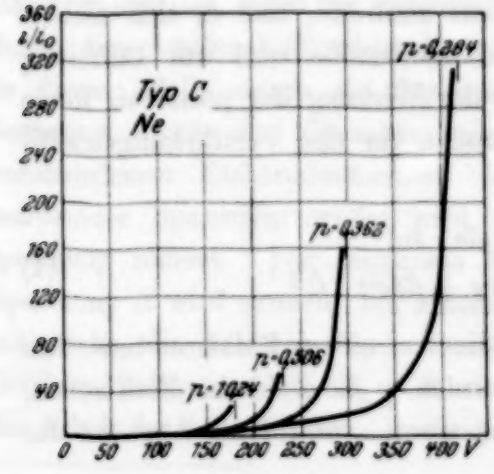


Fig. 13a.

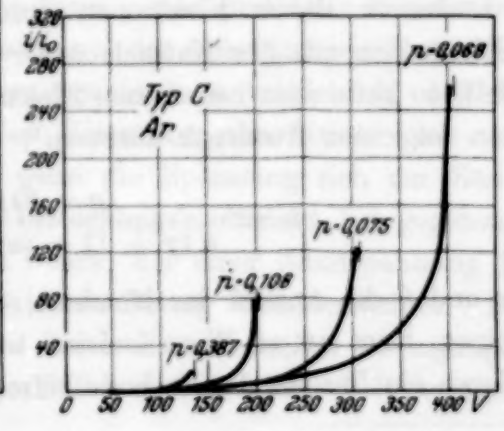


Fig. 13b.

In allen Abbildungen ist eine Reihe von Kurven für dieselbe Photozelle und für dasselbe Gas bei verschiedenen Drucken wiedergegeben. Figuren, welche dieselbe Nummer tragen, beziehen sich auf dieselben Photozellen bei verschiedenen Gasfüllungen.

Die Zündspannung V ist eine Funktion von pd (p = Gasdruck, d = Elektrodenabstand), $V = F(pd)$. In Fig. 14 ist die Abhängigkeit der Zündspannung vom Druck bei konstant gehaltenem Elektrodenabstand der Photozelle, Typ *A*, bei verschiedenen Abmessungen, für Neon- und Argonfüllung dargestellt. Bei gasgefüllten Photozellen wird auf dem einem niedrigen Gasdruck entsprechenden Teil der Kurve gearbeitet, da der Verstärkungskoeffizient bei niedrigen Drucken größer als bei höheren Drucken ist. Auch arbeitet die Zelle bei höheren Drucken nicht trägheitslos. Die Kurven sind daher für ein Gebiet aufgenommen, wo $pd < p_0 d_0$ ist; $p_0 d_0$ entspricht der minimalen Zündspannung. Die Kurven sind für ein Gebiet von der minimalen Zündspannung bis zur Spannung von 400 bis 500 Volt gewonnen. Darin ist der ganze Spannungsbereich enthalten, der in der Praxis verwendet werden kann.

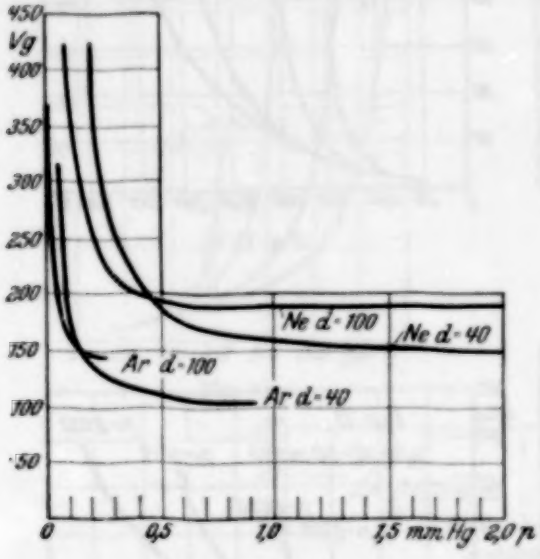


Fig. 14.

Übersicht der Ergebnisse. Wenn man annimmt, daß es sich hierbei um Ionisation durch Elektronen- und Ionenstöße und um Befreiung der Elektronen aus der Kathode unter der Wirkung der positiven Ionen handelt, so kann man bei ebenen Elektroden für den Verstärkungskoeffizienten folgenden Ausdruck ansetzen[1])

$$k = \frac{(\alpha - \beta)\, e^{(\alpha - \beta) d}}{\alpha(\gamma + 1) - (\alpha\gamma + \beta)\, e^{(\alpha - \beta) d}}, \qquad (1)$$

wo α und β die Anzahl der Moleküle, die von einem Elektron bzw. Ion auf einem 1 cm langen Wege ionisiert werden, γ die Zahl der Elektronen, die durch ein Ion aus der Kathode befreit werden, und d der Abstand der

[1]) E. Dubois, Ann. de phys. **22**, 222, 1923.

Elektroden ist. Der Verstärkungskoeffizient wird ∞, wenn der Nenner im Ausdruck (1) gleich 0 wird, was nach Townsend den Beginn der selbständigen Entladung bedeutet. Leider sind die Größen α, β, γ für unseren Fall nicht bestimmt, und wir können deshalb den Ausdruck (1) nicht zur Ermittlung der Zündspannung anwenden. Wenn man die Größen β und γ, die im Vergleich zu α klein sind, vernachlässigt, so bekommt man für den Verstärkungskoeffizienten folgenden Ausdruck

$$k = e^{\alpha d}, \tag{2}$$

wo $\alpha = pf\left(\frac{x}{p}\right)$, sowie x die Feldstärke, p den Gasdruck bedeuten. Wenn man bei veränderlichem p ein Maximum dieses Ausdruckes sucht, verwendet man mit größerer Genauigkeit den von Partsch[1]) gefundenen Ausdruck

$$p_m = \frac{E}{\alpha N V}. \tag{3}$$

Die Gleichung (3) bestimmt bei gegebener Potentialdifferenz E und Abstand d den günstigsten Druck, der einem Maximum des Verstärkungskoeffizienten entspricht. Die Konstanten, die in den Ausdruck (3) eingehen, bedeuten folgendes: N ist die Anzahl der Zusammenstöße eines Elektrons mit Gasmolekülen auf dem Wege 1 cm bei einem Druck von 1 mm Hg, und V ist angenähert gleich dem Ionisationspotential für Neon und Argon. Auf Spannungen E, die höher sind als das Minimum der Zündspannung, ist der Ausdruck (3) nicht anwendbar, weil bei diesen Spannungen ein Druck herrscht, bei dem die selbständige Entladung beginnt, was im obigen Ausdruck unberücksichtigt bleibt. Aus den Kurven der Fig. 14 ersieht man, daß man in unserem Falle bei Argon für Potentiale über 100 Volt und bei Neon für Potentiale über 150 Volt den optimalen Druck durch den Ausdruck (3) nicht finden kann. Der günstigste Druck wird in diesem Falle durch die Zündspannung der selbständigen Entladung bestimmt. Aus den Charakteristiken ersieht man tatsächlich, daß bei verschiedenen Elektrodenformen der Verstärkungskoeffizient mit zunehmender Spannung größer wird, wenn die Spannung sich der Zündspannung nähert. Der maximale Verstärkungskoeffizient bei gegebener Spannung E wird erreicht bei einem Druck, der einer Zündspannung E_1 entspricht, die sich von E um den kleinen Betrag d unterscheidet. Die Größenordnung von $d = E_1 - E$ wird durch die technischen Bedingungen der Arbeit der Zelle gegeben. In einigen Fällen muß sie 2 bis 3 Volt betragen,

[1]) A. Partsch, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 60, 1912.

in anderen Fällen einigemal 10 Volt. Die Hauptfaktoren, durch die die Arbeitsweise der Zelle bestimmt wird, sind die Amplitude der Lichtintensität, die Amplitude der Spannungsschwankung und die Trägheit, die bei Annäherung an die Zündspannung größer wird. Wenn man die Steilheit der Charakteristiken, die verschiedenen Zündspannungen entsprechen, betrachtet, sieht man unmittelbar, daß sie bei Charakteristiken mit höherer Zündspannung kleiner ist. Um denselben Verstärkungskoeffizienten bei verschiedenen Drucken zu erhalten, muß man daher bei Drucken, die höheren Zündspannungen entsprechen, eine größere Spannung an die Photozelle anlegen. Ein und derselbe Verstärkungskoeffizient liegt dann bei einer Charakteristik mit größerer Zündspannung an einem flacheren Teil der Kurve, was bei manchen Anwendungen der Photozelle erwünscht sein kann.

Aus den Charakteristiken, die zum Typ *A* gehören, folgt, daß der maximale Verstärkungskoeffizient bei gegebenem Spannungsunterschied mit zunehmendem Durchmesser der Photozelle abnimmt. Bei den Photozellen *B* und *D* haben wir eine Abweichung von der erwähnten Abhängigkeit. Zum Beispiel ist bei der Photozelle Typ *D* der maximale Verstärkungskoeffizient bei einem Elektrodenabstand von 27 mm größer als bei einem Abstand von 20 und 50 mm. Die Form der Elektroden hat bei bestimmten Abmessungen der Photozelle einen Einfluß auf die Steilheit der Charakteristik und auf den maximalen Verstärkungskoeffizienten. Durch Veränderung der Form der Elektroden kann man den maximalen Verstärkungskoeffizienten bei konstant gehaltener Spannung an der Photozelle auf das Zwei- bis Dreifache erhöhen. Es ist interessant zu beobachten, daß bei den meisten gebräuchlichen sphärischen Photozellen (*A* und *B*) bei gleichen Abmessungen der Kugel und bei gleicher Lichtempfindlichkeit der Oberfläche eine Änderung der Anodenform zu einer starken Änderung des maximalen Verstärkungskoeffizienten führt. Zum Beispiel ist bei einer sphärischen Photozelle mit 100 mm Kugeldurchmesser und mit ringförmiger Anode der Verstärkungskoeffizient zwei- bis dreimal größer als bei einer Zelle mit zentral gelegener Anode (siehe die Charakteristiken).

Wie zu erwarten, wird der zu einer gegebenen Zündspannung gehörige Druck bei Vergrößerung des Elektrodenabstandes kleiner.

Der maximale Verstärkungskoeffizient ändert sich bei verschiedenen Typen bei gegebener Zündspannung verschieden. Für Typ *A* werden bei abnehmendem Gasdruck die maximalen Verstärkungskoeffizienten kleiner; bei Typ *B* findet man bei abnehmendem Druck eine Vergrößerung des

Verstärkungskoeffizienten. Bei Typ D zeigt sich — das ist besonders gut bei Neonfüllung zu beobachten — ein günstigster Druck, welcher bei gegebener Zündspannung den größten der maximalen Verstärkungskoeffizienten ergibt.

Wie bekannt ist, sind α, β und γ Funktionen der Gasdichte und der Feldverteilung. Daraus folgt, daß für jeden Photozellentyp eine günstigste Beziehung zwischen α, β und γ existiert, welche bei gegebener Zündspannung und bei bestimmten Abmessungen und Abstand der Elektroden den größten der Verstärkungskoeffizienten ergibt.

Im untersuchten Druckbereich ist in den meisten Fällen die Beziehung zwischen α, β und γ für Argon günstiger als für Neon, bei Argon wird daher der maximale Verstärkungskoeffizient bei gegebener Zündspannung größer als bei Neon. Im Bereich der niedrigen Gasdrucke ist umgekehrt der Verstärkungskoeffizient für Neon größer als für Argon.

Die Endpunkte der Kurven liegen auf einer Geraden, was die Möglichkeit gibt, den maximalen Verstärkungskoeffizienten als Funktion der Spannung E an der Photozelle darzustellen. Das wird durch die empirische Formel (4) ausgedrückt:

$$k_{max} = aE + b, \tag{4}$$

wo a und b Konstanten bei gegebenem Typ und gegebenen Abmessungen der Photozelle sind, zu bestimmen aus zwei Messungen des maximalen Verstärkungskoeffizienten, bei verschiedenen Spannungen E_1 und E_2. Formel (4) ist bequem für praktische Anwendungen, weil man nach zwei Messungen des maximalen Verstärkungskoeffizienten alle anderen mit genügender Genauigkeit im gegebenen Bereich der Spannungen bestimmen kann.

Zusammenfassung.

Im Gebiet von pd links vom Minimum der Zündspannung (siehe Fig. 14) sind bei Spannungen an der Photozelle, die höher als das Minimum der Zündspannung 100 bis 150 Volt liegen, folgende Gesetzmäßigkeiten beobachtet worden:

1. Der günstigste Druck, der den maximalen Verstärkungskoeffizienten bei der Spannung E ergibt, wird bestimmt durch die Zündspannung E und durch die unter gegebenen Betriebsbedingungen zulässige Differenz $d = E_1 - E$.

2. Die Steilheit der Charakteristik und der maximale Verstärkungskoeffizient bei Gasdrucken, die den gleichen Zündspannungen entsprechen,

ist von der Feldverteilung in der Photozelle abhängig, d. h. von der Form und den Abmessungen der Photozelle.

3. Bei jedem Photozellentyp besteht eine günstigste Beziehung zwischen α, β und γ, welche den größten Verstärkungskoeffizienten bei gegebener Spannung ergibt.

4. Bei Argon ist unter gleichen Bedingungen in den meisten Fällen der Verstärkungskoeffizient größer als bei Neon.

Zum Schluß erfüllen wir die angenehme Pflicht, Herrn Prof. W. Romanoff für sein ständiges Interesse an unserer Arbeit zu danken.

Moskau, USSR., Staatliches Elektrotechnisches Institut.

Die Weltfunktion in dem vereinigten Wirkungsintegral der Gravitation, Elektrizität und Materie. II.

Von **Ernst Reichenbächer** in Königsberg.

(Eingegangen am 18. September 1931.)

Die von dem Verfasser früher im Anschluß an Diracs Gedanken, die Wellengleichung zweiter Ordnung durch solche der ersten Ordnung zu ersetzen, aufgestellte Zweikomponententheorie wird in einigen wesentlichen Punkten weitergeführt. Die zwei „Komponenten" werden als Halbskalare erkannt, deren Gradient erst durch Hinzufügung der sogenannten Eigenpotentiale zu einem wirklichen Vektor gemacht wird: im Gegensatz hierzu ist das Produkt der beiden Wellenfunktionen ein Vollskalar. Die in den beiden Wellengleichungen erster Ordnung auftretenden Aggregate werden als wesentliche Bausteine der Weltfunktion verwandt, in der außerdem die entsprechenden Aggregate für zwei andere Wellenfunktionen auftreten, die den ersten konjugiert sind. Diese werden dem Proton zugeschrieben und ihnen der entgegengesetzte Schraubungssinn in der Raumzeitwelt zugeordnet. Der Massenunterschied beider Teilchen kann auf diese Weise erklärt werden. Zu der Theorie von Schrödinger-Dirac steht die des Verfassers in der Beziehung, daß sich jene aus ihr durch Mittelung über kleine, aber endliche Raumzeitstrecken ergibt.

Einleitung. Die von mir in dem ersten Teil dieser Arbeit[1]) entworfene Theorie erhebt den Anspruch, von den Differentialgleichungen für die Wellenfunktionen ausgehend das das gesamte physikalische Geschehen beherrschende Wirkungsprinzip zu finden. Sie bedarf noch in einigen wesentlichen Punkten der Ergänzung, da die Natur einiger in ihr auftretenden Größen durch eine eingehendere Untersuchung eine Klärung erfahren hat, die für die Lösung der Aufgabe ins Gewicht fällt. Deshalb muß ich außer auf den genannten ersten Teil, der mit *W* I abgekürzt sei, mich verschiedentlich auf vier weitere einschlägige Arbeiten beziehen: Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie[2]), abgekürzt durch *Z* I, desgleichen II (*Z* II)[3]), die Eichinvarianz in der Wellengleichung (*E*)[4]) und eine demnächst erscheinende Mitteilung: Die Herkunft der trägen Masse (*T*)[5]).

§ 1. Die Kovarianz der Wellenfunktionen und der Eigenpotentiale. In dieser letzten Mitteilung hatte ich auf die Möglichkeit hingewiesen, das den Zweikomponententheorien ursprünglich fehlende Massenglied durch

[1]) E. Reichenbächer, ZS. f. Phys. **65**, 566, 1930.
[2]) Ebenda **58**, 402, 1929.
[3]) Ebenda **61**, 490, 1930.
[4]) Ebenda **62**, 412, 1930.
[5]) Ebenda **72**, 553, 1931.

eine Umformung des zu den beiden Wellenfunktionen hinzutretenden Integralausdruckes $\exp(\pm\,{}^1/_4 \int q_k\, dx^k)$ einzuführen. Die Verbindung

$$\psi_{\pm}\, e^{\pm \int \frac{1}{4} q_k dx^k}$$

hatte sich auch schon in dem in *E* S. 413 besprochenen Verhalten in bezug auf die Eichung zweiter Art gezeigt, deren Skalar dort von mir mit β bezeichnet war. Nun erkannte ich bei der Anwendung des von mir in *Z* I und *Z* II entwickelten Verfahrens auf ein orthogonales Koordinatensystem, daß die q_k sich nicht wie die Komponenten eines Vektors transformieren.

Da sie aber mit ihren Ableitungen in die koordinaten- und eichinvarianten Wellengleichungen eingehen, muß in diesen die mangelnde Vektoreneigenschaft der q_k wieder aufgehoben sein. Das kann nur durch ihre Verbindung mit den Wellenfunktionen selbst geschehen sein; denn, abgesehen von den Ableitungen, kommen die q_k eben nur in den Verbindungen

$$\psi_{\pm}\, e^{\pm \frac{1}{4} \int q_k dx^k}$$

vor. Diese müssen also die Eigenschaft der Koordinateninvarianz besitzen, und man könnte sie Skalare nennen, wenn in ihnen nicht das Integral der im allgemeinen nicht integrablen Differentialform ${}^1/_4\, q_k\, dx^k$ aufträte. Daher ist es vorsichtiger, das Integral, das ja zunächst nur formale Bedeutung hat, durch Differentiation zu beseitigen und die Größen

$$\frac{\partial \lg \psi_{\pm}}{\partial x^k} \pm \frac{1}{4} q_k$$

zu bilden, die sich wie vollberechtigte Vektoren transformieren. Nennt man diese p_k, so existieren für sie die aus den Wellengleichungen[1]) sich sofort ergebenden Gleichungen:

$$\operatorname{Div} p + \frac{1}{2}(fp) + p^2 + \frac{1}{4}\operatorname{Div} f + \frac{1}{16} f^2 - \frac{1}{6} R \mp \sqrt{-\frac{1}{32}(f^2 + ff^*)} - \frac{1}{8}\,\frac{(TE) + (TE)^*}{f^2 + ff^*} = 0, \qquad (1)$$

in denen nur noch Voll-Skalare, -Vektoren und -Tensoren vorkommen. Insbesondere ist auch das Schlußglied

$$-\frac{1}{8}\,\frac{(TE) + (TE)^*}{f^2 + ff^*}$$

ein Vollskalar, obwohl es durch Multiplikation mit $i/12$ aus der Summe der Beinkomponenten $q_{14} + q_{23}$ des aus den „Eigenpotentialen" q_k ab-

[1]) Vgl. *Z* II, S. 506, Gleichung 49.

geleiteten Sechservektors $q_{\varkappa\lambda}$ in einem Lokalsystem hervorgeht[1]). Dieses eigenartige Verhalten des Halbvektors q_k, in seinen Ableitungen zu Volltensoren zu führen, erinnert an die gleichartige Beschaffenheit der Christoffelschen Dreiindizessymbole, die selbst nur Pseudotensoren sind, aber in ihren Ableitungen zu dem Volltensor der Riemannschen Krümmung führen. Man kann übrigens, statt die Skalare (TE) und $(TE)^*$[2]) mit ihrem wenig übersichtlichen Bau zu benutzen, auch einen anderen Ausdruck nach Gleichung (40) auf S. 500 in *Z* II bilden:

$$\frac{(TE)+(TE)^*}{f^2+ff^*} = -\frac{R}{3} + \sqrt{W_6 + 2W_4 + W_3 - e^2 - ee^*}, \qquad (2)$$

worin W_6, W_4 und W_3 drei Skalare des Gravitationsfeldes sind, deren Bezeichnung nach dem Vorbild der von R. Weitzenböck[3]) so benannten skalaren Dichten gewählt ist, während e^2 und ee^* die beiden Skalare eines Sechservektorfeldes sind, das aus einem Potential mit den Komponenten

$$e^{\varkappa} = \left[\frac{f^{\varkappa\mu} + f^{\varkappa\mu^*}}{\sqrt{\tfrac{1}{2}(f^2 + ff^*)}}\right] \qquad (3)$$

(in kontravarianter Schreibweise) gebildet ist. Auch dies Potential ist im wesentlichen eine Größe des Schwerefeldes, die von dem elektromagnetischen $f_{\varkappa\lambda}$ (mit den Skalaren f^2 und ff^*) nur die Orientierung erhält.

Da jeder der beiden Ausdrücke $\partial \lg \psi_+/\partial x^k \pm {}^1/_4\, q_k$ ein Vollvektor ist, ist es auch ihre Summe $\partial \lg \psi_+/\partial x^k + \partial \lg \psi_-/\partial x^k$, die nun ihrerseits ein Gradient, nämlich der Funktion $\lg(\psi_+ \psi_-)$ ist. Diese und daher auch das Produkt $\psi_+ \psi_-$ der beiden Wellenfunktionen ist daher ein Vollskalar, während jede einzelne diese Eigenschaft nicht besitzt. Man kann sie daher einen Halbskalar nennen, und damit ist ihre Natur wohl am treffendsten bezeichnet. Sie ist also nicht wie in der Diracschen Theorie ein (Halb-) Vektor. So etwas wie eine Spinvariable tritt nicht auf.

§ 2. Die Differentialformen erster Ordnung der Wellenfunktionen. Da nur die eben genannten Ausdrücke $\partial \lg \psi_\pm/\partial x^k \pm {}^1/_4\, q_k$ und $\psi_+ \psi_-$ Vollvektoren und -skalare sind, in denen die Wellenfunktionen auftreten, kann auch nur ihnen physikalische Bedeutung zukommen. Die Gleichungen, die Anspruch darauf erheben, das physikalische Geschehen genau wiederzugeben, dürfen also die Wellenfunktionen nur in diesen Verbindungen enthalten oder müssen sich wenigstens auf eine Gestalt bringen lassen,

[1]) Siehe *Z* II, S. 501, Gleichung (42).
[2]) Über diese Skalare siehe *Z* II, S. 499/500, besonders Gleichung (38).
[3]) Siehe *Z* II, S. 497/498 und die Anmerkung auf S. 498.

die nur diese Verbindungen aufweist, wie das in bezug auf die Wellengleichung zweiter Ordnung, die ich in *Z* II, S. 506, Gleichung (49) abgeleitet hatte, im vorigen Abschnitt gezeigt worden ist. Dasselbe muß dann aber auch von den Differentialgleichungen erster Ordnung gelten, die beide Wellenfunktionen enthalten und aus denen durch Elimination je einer von ihnen die Gleichung zweiter Ordnung für die andere entsteht. Diese Gleichungen erster Ordnung waren in *Z* I[1]) zunächst in der Gestalt

$$A_{\mathrm{I}}(\psi_+) + A_{\mathrm{II}}(\psi_-) = 0, \quad A_{\mathrm{III}}(\psi_+) + A_{\mathrm{IV}}(\psi_-) = 0, \tag{4}$$

mit

$$A_N(\psi) \equiv \alpha_N^k \frac{\partial \psi}{\partial x^k} + \alpha_N \cdot \psi$$

angesetzt; dann war den a auf dem Wege über die Gleichungen (11) in *Z* II, S. 494 die Gestalt $\alpha_N^k (^1/_4 f_k \pm {}^1/_4 q_k \pm {}^1/_2 e_k)$ gegeben worden, so daß ich in *E*, S. 413 schreiben konnte:

$$A_N(\underset{-}{\psi_+}) \equiv \alpha_N^k \left[\frac{\partial}{\partial x^k} + \frac{f_k \pm (q_k + 2\,i e_k)}{4}\right](\underset{-}{\psi_+}). \tag{5}$$

Das kann folgendermaßen umgeformt werden:

$$A_N(\underset{-}{\psi_+}) \equiv \alpha_N^k \underset{-}{\psi_+}\left[\left(\frac{\partial \lg \underset{-}{\psi_+}}{\partial x^k} \pm \frac{1}{4} q_k\right) + \frac{1}{4}(f_k \pm 2\,i e_k)\right]. \tag{6}$$

In dieser Schreibweise enthält die Klammer nur noch Vollvektoren: f_k und e_k haben die alte Bedeutung.

Damit nun die Gleichungen (4) physikalisch sinnvoll sein können, und dies muß vorausgesetzt werden, da aus ihnen die Wellengleichungen zweiter Ordnung folgen, muß auch der Verbindung $\alpha_N^k \underset{-}{\psi_+}$ eine Bedeutung zugeschrieben werden können. Nun war aber oben erkannt, daß das Produkt $\psi_+ \psi_-$ ein Skalar ist. Daraus geht hervor, daß die einzelne Größe α_N^k wieder nur ein Halbvektor ist und erst durch Multiplikation mit einer ebensolchen zu dem Bestandteil eines Tensors werden kann. In der Tat setzt sich ja der kontravariante Fundamentaltensor aus Produkten je zweier α zusammen:

$$g^{\varkappa\lambda} = \frac{2}{\gamma}[\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda} - \alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda} - \alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda} + \alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}]\,^2). \tag{7}$$

Meine Vermutung (*Z* II, S. 509), daß den α und den mit ihnen eng zusammenhängenden Beinkomponenten von Ricci-Einstein keine selbständige Bedeutung zukommt, bestätigt sich also in dieser Weise.

---

[1]) S. 405/406.

[2]) S. 409, Gleichung (14): γ ist der Eichskalar.

§ 3. Die Weltfunktion als Produkt von Differentialformen erster Ordnung. Wegen der grundlegenden Bedeutung der Wellenfunktionen erster Ordnung liegt es nahe, in die Weltfunktion des Wirkungsintegrals, durch dessen Variation sich die Feldgleichungen ergeben, nur die Verbindungen aufzunehmen, die in den Gleichungen (4) = 0 gesetzt sind; denn diese Feldgleichungen der Materie sollen ja eben durch Variation des Wirkungsintegrals geliefert werden. Sie enthalten, wie gesagt, nur physikalisch sinnvolle Verbindungen der Halbvektoren $\partial \lg \psi / \partial x^k$ und q_k, sowie der α_N^k und $\psi_\pm$, so daß die Weltfunktion, in der ja das ganze physikalische Geschehen im Keime enthalten sein muß, die selbstverständliche Bedingung erfüllt, nur physikalisch sinnvolle Größen zu enthalten.

Damit nun aber bei Durchführung der Variation die in (4) gegebenen Aggregate nicht völlig zerstört werden, gibt es zwei Wege: Entweder muß aus ihnen eine Form mindestens zweiten Grades gebildet werden; dann wird bei der Bildung der sich bei der Variationsrechnung ergebenden Differentialquotienten nach den Independenten oder ihren Ableitungen nach den Koordinaten stets mindestens ein Faktor nicht angetastet, der dann entweder selbst oder in seinen Ableitungen nach den Koordinaten in die Feldgleichungen eingeht. Diese werden also erfüllt, wenn man die beiden Aggregate der Gleichung (4) gleich Null setzt. Sie sagen also mindestens dasselbe aus wie die Gleichungen (4), aber vielleicht mehr, und zu diesem Mehr liegt kein innerer Grund vor. Zudem ist es nicht wahrscheinlich, daß diese Feldgleichungen stets nur eine der beiden Wellenfunktionen enthalten, wie es sein soll; mir ist keine Möglichkeit bekannt, auf diesem Wege zu derartigen Feldgleichungen zu gelangen.

Oder aber man stellt eine Form höheren Grades — der zweite genügt — aus den Ausdrücken in (4) und entsprechenden mit anderen ψ-Funktionen, die die konjugierten heißen und mit $\overline{\psi}$ bezeichnet werden mögen, in der Weise her, daß in jedes Produkt ein Glied mit den ursprünglichen und eins mit den konjugierten eingeht. Damit erhöht man allerdings, was die ψ-Funktionen angeht, die Zahl der Variationsindependenten auf vier, wenn man sich, wie gesagt, mit einer Form zweiten Grades begnügt; anderenfalls würden es noch mehr, aber zu einem solchen Überfluß liegt kein Grund vor, und wir werden in dem im letzten Abschnitt zu behandelnden Eichverhalten eine genaue Einstellung auf den Grad 2 der Weltfunktion in ihrer Abhängigkeit von den A-Aggregaten finden.

Von allen Formen zweiten Grades dieser Art zeigt aber die folgende:

$$w = [A_{\mathrm{I}}(\psi_+) + A_{\mathrm{II}}(\psi_-)][\overline{A}_{\mathrm{III}}(\overline{\psi}_+) + \overline{A}_{\mathrm{IV}}(\overline{\psi}_-)] - [A_{\mathrm{III}}(\psi_+) + A_{\mathrm{IV}}(\psi_-)][\overline{A}_{\mathrm{I}}(\overline{\psi}_{\mathrm{I}}) + \overline{A}_{\mathrm{II}}(\overline{\psi}_-)], \qquad (8)$$

in der die $\bar{A}_N$ sich von den A_N nur durch den Zusatz $-\frac{1}{2}\alpha^k_N f_k$ unterscheiden, sehr große Vorzüge. Führt man nämlich die Variation nach den Independenten $\bar{\psi}_+$ und $\bar{\psi}_-$ durch, so erhält man:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\left[\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \bar{\psi}_+} - \frac{\partial}{\partial x^k}\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \frac{\partial \bar{\psi}_+}{\partial x^k}}\right]$$
$$= -[\alpha^k_{III}\cdot\tfrac{1}{2}f_k - a_{III} + \operatorname{Div}\alpha_{III}][A_I(\psi_+) + A_{II}(\psi_-)]$$
$$- \alpha^k_{III}\frac{\partial}{\partial x^k}[A_I(\psi_+) + A_{II}(\psi_-)]$$
$$+ [\alpha^k_I\cdot\tfrac{1}{2}f_k - a_I + \operatorname{Div}\alpha_I][A_{III}(\psi_+) + A_{IV}(\psi_-)]$$
$$+ \alpha^k_I\frac{\partial}{\partial x^k}[A_{III}(\psi_+) + A_{IV}(\psi_-)] \qquad (9\,a)$$

und

$$-\frac{1}{\sqrt{g}}\left[\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \bar{\psi}_-} - \frac{\partial}{\partial x^k}\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \frac{\partial \bar{\psi}_-}{\partial x^k}}\right]$$
$$= +[\alpha^k_{IV}\cdot\tfrac{1}{2}f_k - a_{IV} + \operatorname{Div}\alpha_{IV}][A_I(\psi_+) + A_{II}(\psi_-)]$$
$$+ \alpha^k_{IV}\frac{\partial}{\partial x^k}[A_I(\psi_+) + A_{II}(\psi_-)]$$
$$- [\alpha^k_{II}\cdot\tfrac{1}{2}f_k - a_{II} + \operatorname{Div}\alpha_{II}][A_{III}(\psi_+) + A_{IV}(\psi_-)]$$
$$- \alpha^k_{II}\frac{\partial}{\partial x^k}[A_{III}(\psi_+) + A_{IV}(\psi_-)]. \qquad (9\,b)$$

Nun ist nach den vier Gleichungen über der Nr. (23) auf S. 414 in *Z* I, wenn der Eichskalar $\gamma = 1$ gesetzt wird (für $\varepsilon_+\varphi_+ + \varepsilon_-\varphi_-$ ist auf S. 415 schon die Abkürzung f eingeführt):

$$\operatorname{Div}\alpha_I = a_I + b_{IV} - \tfrac{1}{2}\alpha^k_I f_k, \quad \operatorname{Div}\alpha_{II} = a_{II} - b_{II} - \tfrac{1}{2}\alpha^k_{II} f_k,$$
$$\operatorname{Div}\alpha_{III} = a_{III} - b_{III} - \tfrac{1}{2}\alpha^k_{III} f_k, \quad \operatorname{Div}\alpha_{IV} = a_{IV} + b_I - \tfrac{1}{2}\alpha^k_{IV} f_k.$$

Außerdem kann man aus Gleichung (13) auf S. 409 entnehmen, daß

$$\alpha^k_I = \beta^k_{IV}, \quad \alpha^k_{II} = -\beta^k_{II}, \quad \alpha^k_{III} = -\beta^k_{III} \quad \text{und} \quad \alpha^k_{IV} = \beta^k_I$$

ist. Setzt man dies in die Gleichungen (9) ein, so sieht man, daß die Faktoren der *A*-Aggregate gerade die *b*-Größen werden:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\left[\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \bar{\psi}_+} - \frac{\partial}{\partial x^k}\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \frac{\partial \bar{\psi}_+}{\partial x^k}}\right] = \left(\beta^k_{III}\frac{\partial}{\partial x^k} + b_{III}\right)[A_I(\psi_+) + A_{II}(\psi_-)]$$
$$+ \left(\beta^k_{IV}\frac{\partial}{\partial x^k} + b_{IV}\right)[A_{III}(\psi_+) + A_{IV}(\psi_-)] \qquad (10\,a)$$

und

$$-\frac{1}{\sqrt{g}}\left[\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \bar{\psi}_-}-\frac{\partial}{\partial x^k}\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial\frac{\partial \bar{\psi}_-}{\partial x^k}}\right]=\left(\beta_{\mathrm{I}}^k\frac{\partial}{\partial x^k}+b_{\mathrm{I}}\right)[A_{\mathrm{I}}(\psi_+)+A_{\mathrm{II}}(\psi_-)]$$

$$+\left(\beta_{\mathrm{II}}^k\frac{\partial}{\partial x^k}+b_{\mathrm{II}}\right)[A_{\mathrm{III}}(\psi_+)+A_{\mathrm{IV}}(\psi_-)]. \qquad (10\,\mathrm{b})$$

Für die auf diese Aggregate ausgeübten Operationen war in Gleichung (10) auf S. 406 die Abkürzung B eingeführt worden, so daß die rechten Seiten der letzten Gleichungen die Gestalt annehmen:

$$B_{\mathrm{III}}(A_{\mathrm{I}}+A_{\mathrm{II}})+B_{\mathrm{IV}}(A_{\mathrm{III}}+A_{\mathrm{IV}}) \quad \text{und} \quad B_{\mathrm{I}}(A_{\mathrm{I}}+A_{\mathrm{II}})+B_{\mathrm{II}}(A_{\mathrm{III}}+A_{\mathrm{IV}}).$$

Da nach (11a) und (11c) auf der genannten S. 406 die Operatoren

$$B_{\mathrm{I}}A_{\mathrm{II}}+B_{\mathrm{II}}A_{\mathrm{IV}}\equiv 0 \qquad (11\,\mathrm{a})$$

und

$$B_{\mathrm{III}}A_{\mathrm{I}}+B_{\mathrm{IV}}A_{\mathrm{III}}\equiv 0 \qquad (11\,\mathrm{c})$$

identisch verschwinden, bleiben gerade die Gleichungen (11b) und (11d):

$$(B_{\mathrm{I}}A_{\mathrm{I}}+B_{\mathrm{II}}A_{\mathrm{III}})(\psi_+)=0 \qquad (11\,\mathrm{b})$$

und

$$(B_{\mathrm{III}}A_{\mathrm{II}}+B_{\mathrm{IV}}A_{\mathrm{IV}})(\psi_-)=0. \qquad (11\,\mathrm{d})$$

Dies sind aber gerade die gewünschten Differentialgleichungen zweiter Ordnung mit nur je einer Wellenfunktion, die in ihrer ausgeführten Gestalt durch die Gleichung (49) auf S. 506 in *Z* II gegeben waren, und da die Elimination der anderen Wellenfunktion nur durch das identische Verschwinden der in (11a) und (11c) genannten Operatorenkombinationen ermöglicht ist, ist die in (8) genannte Weltfunktion w die einzige, die die Erreichung des Zieles möglich macht. Sie deckt sich im wesentlichen mit den in Gleichung (2) und (3) auf S. 566 in *W* I genannten Weltfunktionen und stellt nur zwischen den beiden dort w_+ und w_- benannten Funktionen eine von jeder Willkür freie Verbindung her. Die dort ausgesprochene Vermutung, daß wegen des Eichverhaltens die Verbindung w_+w_- gewählt werden müsse, bestätigt sich dagegen nicht, da sie an die ältere Weylsche Vorschrift für die Umeichung des Potentials f geknüpft ist, die sich wegen dessen Vorzeichenwechsels nicht aufrechterhalten läßt, wie im letzten Abschnitt näher ausgeführt werden soll. Man gelangt zu den in *W* I angegebenen Formen der Weltfunktion von der Gleichung (8) aus, wenn man in diese die Werte der α und der a einführt, die ich in *Z* I und *Z* II abgeleitet habe; doch bestehen Gründe, die es ratsam erscheinen lassen, diese Einführung nicht zu früh vorzunehmen.

Die besondere Wahl der Weltfunktion, zu der wir in (8) gezwungen waren, gestattet nun aber auch, für die konjugierten Wellenfunktionen $\overline{\psi}_\pm$ entsprechende Feldgleichungen abzuleiten, die sich durch Variation nach den Independenten ψ_+ und ψ_- ergeben. Das Ergebnis ist sofort zu übersehen, da in w, abgesehen vom gleichgültigen Vorzeichen, volle Symmetrie in bezug auf die beiden Funktionspaare $\psi_\pm$ und $\overline{\psi}_\pm$ herrscht, wenn man das Vorzeichen von f dabei umkehrt. Denn, da die Operatoren $\bar{A}$ aus A durch Subtraktion von $^1/_2 \alpha_N^k f_k$ erhalten werden, tritt in $\bar{A}$ eben $-^1/_4 \alpha_N^k f_k$ statt $+^1/_4 \alpha_N^k f_k$ in A auf; sonst bleibt alles beim alten. Nun ist das Vorzeichen von f für die Durchführbarkeit der hier entwickelten Eliminationstheorie von keinem Belang; die Werte für die α und die aus ihnen sich ergebenden Größen q usw. bleiben dieselben, selbst wenn man die f mit einem beliebigen Skalar multiplizieren würde.

Aus diesem Grunde liefert die Variation nach ψ_+ und ψ_- Wellengleichungen für die konjugierten Funktionen $\overline{\psi}_+$ und $\overline{\psi}_-$, die sich mit (11 b) und (11 d) oder mit den ihnen gleichwertigen Gleichungen (49) von *Z* II, S. 506 bis auf das Vorzeichen von f decken. Diese Durchführbarkeit der Eliminationstheorie auch für das Funktionspaar $\overline{\psi}_\pm$ ist ein starker Beweis für die Richtigkeit der Wahl der Weltfunktion in (8).

§ 4. Die Zuordnung der konjugierten Wellenfunktion. Es erhebt sich nun die Frage, worauf sich die konjugierte Wellenfunktion $\overline{\psi}_\pm$ eigentlich bezieht. Da f das $-(8\pi ie/hc)$-fache des gewöhnlichen Vierervektorpotentials φ ist, das wiederum in seinen räumlichen Komponenten mit dem sogenannten Vektorpotential, in seiner zeitlichen mit dem i-fachen des skalaren Potentials identisch ist, sieht man, daß beim Übergang zur Konjugierten, also beim Vorzeichenwechsel von i, dies skalare Potential nicht ohne weiteres mit erfaßt wird. Das wird vielmehr erst dadurch nachgeholt, daß auch in $dx^4 = icdt$ das Vorzeichen von i sich ändern muß, so daß also in der Tat sämtliche Komponenten des Potentials in ihre entgegengesetzten übergehen. Es steht also das Elementarteilchen, auf das sich eine der Wellenfunktionen $\overline{\psi}_\pm$ bezieht, unter der Herrschaft des entgegengesetzten Feldes, verglichen mit dem, das $\psi_\pm$ erfaßt. Dieser Vorzeichenwechsel kann nun, worauf schon Dirac hingewiesen hat, durch einen entsprechenden in der Ladung e des Elementarteilchens hervorgebracht werden. Daher erscheint es angebracht, die konjugierten Funktionen $\psi_\pm$ auf ein Elementarteilchen zu beziehen, das die entgegengesetzt gleiche Ladung wie dasjenige trägt, das durch $\psi_\pm$ dargestellt wird. Ordnet man diese den Elektronen mit Rechts- und Linksdrall zu, so muß man die konjugierten Funktionen auf die Protonen beziehen,

die notwendigerweise die gleich große Ladung mit entgegengesetztem Zeichen und auch entweder Rechts- oder Linksdrall besitzen.

Es muß aber betont werden, daß diese Bezugnahme notwendig auch mit dem Vorzeichenwechsel von i in $dx^4 = icdt$ verknüpft ist, was zur Folge hat, daß, wenn wir an dem Fortschreitungssinn der Zeit festhalten wollen, der Schraubungssinn in der vierdimensionalen Raumzeitmannigfaltigkeit umgedreht werden muß. Unter dieser Voraussetzung ist es also gestattet, die konjugierte Wellenfunktion auf ein entgegengesetzt geladenes Teilchen zu beziehen, ohne den Fortschreitungssinn der Zeit zu ändern.

Diese Änderung des Schraubungssinnes, die mit dem Vorzeichenwechsel der Ladung des Elementarteilchens verbunden erscheint, hat auch eine Abänderung der in *Z* II erhaltenen Formeln zur Folge. Ich hatte das dort schon angedeutet, indem ich auf die Möglichkeit hinwies, von den Koeffizienten α^k_λ auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen zu den Beinkomponenten von Ricci-Einstein zu gelangen, die ich durch die Gleichungen (1) und (1′) a. a. O. unterschieden hatte (auf S. 491). Ich hatte mich in *Z* II an die Wahl (1) gehalten, während ich in *Z* I gelegentlich den anderen Schraubungssinn gewählt hatte. Bei der Abfassung der Arbeit *Z* II glaubte ich, daß in den Schlußergebnissen die Doppelsinnigkeit der Schraubung sich von selbst herausheben würde, und verfuhr an einigen Stellen, die aber für das Ganze unerheblich sind, nach dieser Vermutung, so bei der Trennung der Gleichung (43) auf S. 501 in zwei Einzelgleichungen (44). So läßt sich aber die Trennung nicht durchführen, weil zwar bei Änderung des Schraubensinnes sich wohl das Vorzeichen des Skalars qq^* umkehrt, aber zugleich der ganze Halbvektor q_k und infolgedessen auch der Tensor $q_{\varkappa\lambda}$ anders wird. Da aber aus der Gleichung (44) weiter keine Folgerungen gezogen sind, ist dieser Irrtum ohne Bedeutung: er hängt mit der damals noch mangelnden Erkenntnis der q_k als Halbvektoren zusammen.

Wie der Vergleich der Ansätze (1) und (1′) auf S. 491 in *Z* II zeigt, kann man die Änderung des Schraubensinnes durch Umkehren des Vorzeichens einer Beinrichtung erhalten, als die dort die mit dem Index 3 behaftete auftritt. Ebenso gut hätte der Index 4 gewählt werden können, wie es beim Vorzeichenwechsel von $icdt$ der Fall ist, der ja vorhin als Hinweis darauf benutzt wurde, daß bei Änderung des Vorzeichens des Potentials f oder der Ladung e sich auch der Schraubungssinn in der Raumzeitwelt umkehrt.

Man kann also alle Formeln in *Z* II (mit Ausnahme der Gleichungen (44) mit ihrer so unmöglichen Scheidung) ohne weiteres auch für den anderen

Schraubensinn anwenden, wenn man überall, wo ein Index 3 auftritt, das Vorzeichen ändert; bei zwei solchen Indizes bleibt natürlich das Zeichen so, wie es ist. Das hat dann z. B. in der Schlußgleichung (49) die Folge, daß in den Skalaren $f^2 + ff^*$ und $(TE) + (TE)^*$ sich ebenfalls das verbindende Vorzeichen ändert. Da nun die mit einem Stern versehenen Skalaren imaginär sind, so hat nur diese durch Umlegung des Schraubensinnes erfolgte Vorzeichenänderung zur Folge, daß die Gleichungen (49) völlig in die für die konjugierten Wellenfunktionen übergehen. Anderenfalls würde zwar das imaginäre f sein Zeichen ändern, in den Skalaren des letzten Gliedes aber kein Übergang zum Konjugierten gegeben sein. Nur so ist es also möglich, den Ausdruck „konjugierte" Wellenfunktion im Sinne der gewöhnlichen komplexen Zahlen zu verstehen. Wohlverstanden ist dabei aber jede Wellenfunktion mit ihrer Ergänzung $e^{\pm \frac{1}{4} \int q_k \, dx^k}$ zu nehmen, ohne die sie nur ein unvollständiger Halbskalar ist. Es ist also $\overline{\psi}_+ \, e^{\pm \frac{1}{4} \int \overline{q_k} \, dx^k}$ die Konjugierte zu $\psi \pm e^{\pm \frac{1}{4} \int q_k \, dx^k}$, wobei auch in den $\overline{q}_k$ der entgegengesetzte Schraubungssinn zu den q_k zu nehmen ist.

Wegen des Eingehens der Schraubung in die in den Gleichungen (49) gegebenen Skalare ist es zweckmäßig, in der Weltfunktion w zunächst noch von dem Ersatz der α durch die allgemein kovarianten Größen abzusehen, da dieser Ersatz eben wegen der zweisinnigen Schraubung in doppelter Weise möglich ist. Läßt man die α vorläufig stehen, so behält man sich die Möglichkeit vor, nach Ausführung der Variation den Übergang zu den allgemein kovarianten Vektoren und Skalaren nach Wunsch vorzunehmen, während durch einen zu frühen Einsatz die Entscheidung schon in der Weltfunktion eindeutig festgelegt wäre.

Es besteht noch ein anderer Grund, der die Vermutung stützt, daß dem positiven Elementarteilchen der entgegengesetzte Schraubungssinn zugeordnet werden muß. Man könnte nämlich die Gleichungen (4) der vorliegenden Arbeit aus einer wesentlich einfacheren Lagrangefunktion herleiten, als sie in Gleichung (8) gewählt ist, nämlich aus

$$w = (\alpha_{\mathrm{I}}^k \, \overline{\psi}_+ + \alpha_{\mathrm{III}}^k \, \overline{\psi}_-) \left[\frac{\partial \psi_+}{\partial x^k} + \frac{1}{4} (f_k + q_k + 2 i e_k) \, \psi_+ \right]$$
$$+ (\alpha_{\mathrm{II}}^k \, \overline{\psi}_+ + \alpha_{\mathrm{IV}}^k \, \overline{\psi}_-) \left[\frac{\partial \psi_-}{\partial x^k} + \frac{1}{4} (f_k - q_k - 2 i e_k) \, \psi_- \right] \cdot \quad (12)$$

Da keine Ableitungen von $\overline{\psi}_+$ in diesem w auftreten, führt die Variation nach diesen Funktionen unmittelbar zu den gewünschten Feldgleichungen für ψ_+. Aber nun kommt das Entscheidende: Dieselbe Lagrangefunktion

müßte auch für die konjugierten Funktionen entsprechende Wellengleichungen liefern, die sich durch Variation nach den Independenten ψ_+ ergeben müßten. Diese Variation aber liefert:

$$\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \psi_+} - \frac{\partial}{\partial x^k}\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \frac{\partial \psi_+}{\partial x^k}} = \sqrt{g}\,(\alpha_{\mathrm{I}}^k \bar{\psi}_+ + \alpha_{\mathrm{III}}^k \bar{\psi}_-)\cdot\frac{1}{4}(f_k + q_k + 2ie_k) - \frac{\partial}{\partial x^k}\sqrt{g}\,(\alpha_{\mathrm{I}}^k \bar{\psi}_+ + \alpha_{\mathrm{III}}^k \bar{\psi}_-)$$

und

$$\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \psi_-} - \frac{\partial}{\partial x^k}\frac{\partial w\sqrt{g}}{\partial \frac{\partial \psi_-}{\partial x^k}} = \sqrt{g}\,(\alpha_{\mathrm{II}}^k \bar{\psi}_+ + \alpha_{\mathrm{IV}}^k \bar{\psi}_-)\cdot\frac{1}{4}(f_k - q_k - 2ie_k) - \frac{\partial}{\partial x^k}\sqrt{g}\,(\alpha_{\mathrm{II}}^k \bar{\psi}_+ + \alpha_{\mathrm{IV}}^k \bar{\psi}_-).$$

Nach Division durch $-\sqrt{g}$ erhält man hieraus:

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_{\mathrm{I}}^k\left[\frac{\partial \bar{\psi}_+}{\partial x^k} - \frac{1}{4}(f_k + q_k + 2ie_k)\,\bar{\psi}_+\right] + \bar{\psi}_+\cdot \mathrm{Div}\,\alpha_{\mathrm{I}} \\
&\quad + \alpha_{\mathrm{III}}^k\left[\frac{\partial \bar{\psi}_-}{\partial x^k} - \frac{1}{4}(f_k + q_k + 2ie_k)\,\bar{\psi}_-\right] + \bar{\psi}_-\,\mathrm{Div}\,\alpha_{\mathrm{III}} = 0, \\
&\alpha_{\mathrm{I}}^k\left[\frac{\partial \bar{\psi}_+}{\partial x^k} - \frac{1}{4}(f_k - q_k - 2ie_k)\,\bar{\psi}_+\right] + \bar{\psi}_+\cdot \mathrm{Div}\,\alpha_{\mathrm{II}} \\
&\quad + \alpha_{\mathrm{IV}}^k\left[\frac{\partial \bar{\psi}_-}{\partial x^k} - \frac{1}{4}(f_k - q_k - 2ie_k)\,\bar{\psi}_-\right] + \bar{\psi}_-\cdot \mathrm{Div}\,\alpha_{\mathrm{IV}} = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Diese Gleichungen haben schon eine ähnliche Gestalt wie (4), die aber durch Ausrechnung der Divergenzen noch ähnlicher gemacht werden kann. Diese ergeben nämlich nach *Z* II, S. 491 [Gleichung (1)] und S. 493/494 [Gleichung (9)]:

$$\left.\begin{aligned}
\mathrm{Div}\,\alpha_{\mathrm{I}} &= \gamma_{1cc} + i\gamma_{4cc} = +\tfrac{1}{4}\alpha_{\mathrm{I}}^k\,[(q_k + \bar{q}_k) + 3i\,(e_k + \bar{e}_k)], \\
\mathrm{Div}\,\alpha_{\mathrm{II}} &= i\gamma_{2cc} + \gamma_{3cc} = -\tfrac{1}{4}\alpha_{\mathrm{II}}^k\,[(q_k - \bar{q}_k) + 3i\,(e_k - \bar{e}_k)], \\
\mathrm{Div}\,\alpha_{\mathrm{III}} &= i\gamma_{2cc} - \gamma_{3cc} = +\tfrac{1}{4}\alpha_{\mathrm{III}}^k\,[(q_k - \bar{q}_k) + 3i\,(e_k - \bar{e}_k)], \\
\mathrm{Div}\,\alpha_{\mathrm{IV}} &= \gamma_{1cc} - i\gamma_{4cc} = -\tfrac{1}{4}\alpha_{\mathrm{IV}}^k\,[(q_k + \bar{q}_k) + 3i\,(e_k + \bar{e}_k)],
\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

wobei wieder unter $\bar{q}$ und $\bar{e}$ die q und e entsprechenden Größen zu verstehen sind, die sich bei Änderung des Schraubensinnes aus ihnen ergeben. Bei uns wechseln dabei, wie gesagt, alle diejenigen Bestandteile ihr Vorzeichen, die eine ungerade Anzahl von Dreien im Index haben. Das Überraschende in diesen Gleichungen ist das Auftreten des Faktors 3 statt 2 bei $i(e_k - \bar{e}_k)$. Diese Abweichung hat ihren mathematischen Grund in dem Auftreten der e-Größen [vgl. *Z* I, S. 414, Gleichung (23) und (24)], die im wesentlichen

den Unterschied zwischen den b- und den a-Größen, also auch zwischen den B- und den A-Operatoren ausmachen. Diese c-Größen aber können im allgemeinen nicht verschwinden; sie stellen eine notwendige Ergänzung dar, die bei der Differentiation in einem lokalen System auftritt, das statt durch die Beinkomponenten durch die α beschrieben wird.

Setzt man die Werte von Div α aus (14) in (13) ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_{\mathrm{I}}^{k}\left[\frac{\partial\,\bar{\psi}_{+}}{\partial\,x^{k}}-\frac{1}{4}\,(f_k-i\,(e_k+\bar{e}_k)-\bar{q}_k-2\,i\,\bar{e}_k)\,\bar{\psi}_{+}\right]\\ &\qquad+\alpha_{\mathrm{III}}^{k}\left[\frac{\partial\,\bar{\psi}_{-}}{\partial\,x^{k}}-\frac{1}{4}\,(f_k-i\,(e_k-\bar{e}_k)+\bar{q}_k+2\,i\,\bar{e}_k)\,\bar{\psi}_{-}\right]=0,\\ &\alpha_{\mathrm{II}}^{k}\left[\frac{\partial\,\bar{\psi}_{+}}{\partial\,x^{k}}-\frac{1}{4}\,(f_k+i\,(e_k-\bar{e}_k)-\bar{q}_k-2\,i\,\bar{e}_k)\,\bar{\psi}_{+}\right]\\ &\qquad+\alpha_{\mathrm{IV}}^{k}\left[\frac{\partial\,\bar{\psi}_{-}}{\partial\,x^{k}}-\frac{1}{4}\,(f_k+i\,(e_k+\bar{e}_k)+\bar{q}_k+2\,i\,\bar{e}_k)\,\bar{\psi}_{-}\right]=0. \end{aligned}\right\}\tag{15}$$

Bis auf die Klammern $\pm i(e_k \pm \bar{e}_k)$ haben diese Gleichungen genau dieselbe Gestalt wie (4). Insbesondere treten überall die gestrichenen Größen für q und e auf und auch α_{III} statt α_{II} und umgekehrt, wie es bei einem Wechsel der Schraubung sein muß. Aber das Auftreten der genannten Klammern zeigt, daß die Form (12) für w nicht die endgültige sein kann; die Eliminationstheorie ist auf die Funktionen $\bar{\psi}$ der Gleichungen (15) nicht anwendbar. Das war auch nicht zu erwarten, da w durch Multiplikation der Formen $A(\psi_{+})$ mit $\bar{\psi}_{+}$ hervorgegangen ist. Nun haben zwar die Ausdrücke A einen physikalischen Sinn, nicht aber die isolierten $\bar{\psi}$. Aus diesem Grunde ist ein restloses Aufgehen der Variationen nicht zu erwarten, so daß (15) nicht die Feldgleichungen für $\bar{\psi}$ darstellen kann. Diese sind vielmehr im vorigen Abschnitt hergeleitet worden. Wenn auch die in (12) genannte Lagrangefunktion w demnach als Weltfunktion unbrauchbar ist, zeigt doch die Durchführung dieses Wirkungsprinzips, daß der konjugierten Wellenfunktion der entgegengesetzte Schraubungssinn zuzuordnen ist.

Das hat noch die angenehme Folge, den Massenunterschied des positiven und des negativen Elementarteilchens verständlich zu machen; denn wenn dieses auf die Periode von $e^{1/4\int q\ dx^k}$ zurückgeht, gilt für jenes die von $e^{1/4\int \bar{q}_k\,dx^k}$, wobei es natürlich vorläufig dahingestellt bleiben muß, welche der beiden durch die genannten Gleichungen (1) und (1′) in Z II, S. 491 festgelegten Schraubungen für das Proton und welche für das Elektron gilt.

§ 5. Das Eichverhalten. Weil bei dem Übergang zu den konjugierten Wellenfunktionen das Vorzeichen des Potentials f wechselt, ist es nicht

mehr möglich, an der durch Weyl 1919 gegebenen Eichvorschrift für f festzuhalten, das um $2 \cdot \mathrm{Grad}\,\alpha$ abnehmen soll, wenn der kovariante Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$ den Faktor e^{α} aufnimmt[1]). Das kann wohl für die ursprünglichen Wellengleichungen gelten, aber nicht mehr für die konjugierten. Trotzdem ist es möglich, an der älteren Weylschen Eichung, die vom Fundamentaltensor ausgeht, festzuhalten, wenn man nur davon absieht, sie auf das Potential f übergreifen zu lassen. Dies muß wegen seines Vorzeichenwechsels vielmehr eichinvariant gemacht werden; damit aber die Eichkovarianz der Wellengleichungen erhalten bleibt, ist es nötig, die bisher f zugeschriebene Umeichung auf ein anderes Glied zu schieben. Nun sind die wesentlichen Bestandteile der ursprünglichen Wellengleichungen die Aggregate A der Gleichungen (4) dieser Arbeit, in denen f mit $\pm (q + 2ie)$ und $4 \cdot \mathrm{Grad}\,\lg \psi_{\pm}$ additiv verbunden ist. Auf $\pm (q + 2ie)$ kann die Umeichung schon wegen seines Vorzeichenwechsels nicht geschoben werden; außerdem war q in *Z* II als eichinvariant in dem älteren Weylschen Sinne erkannt worden[2]), während e in vorgeschriebener, nicht mehr willkürlich zu ändernder Weise von der Eichung mitgenommen wird. Es bleibt also nur übrig, die nötige Umeichung, d. h. also die Verminderung um $2 \cdot \mathrm{Grad}\,\alpha$ auf $4 \cdot \mathrm{Grad}\,\lg \psi_{\pm}$ zu schieben und damit festzusetzen, daß $\psi_{\pm}$ den Faktor $e^{-\frac{1}{2}\alpha}$ aufnimmt, wenn $g_{\mu\nu}$ den Faktor e^{α} erhält, mit anderen Worten, man muß $\psi_{\pm}$ das Eichgewicht $-{}^1/_2$ geben. Da auch die α^k dies Eichgewicht haben, bekommt das Aggregat A das Eichgewicht -1 und die Weltfunktion, die nach (8) eine Form zweiten Grades solcher A ist, das Eichgewicht -2, wie es sein muß, um den Integranden $w\sqrt{g}$ des Wirkungsintegrals eichinvariant zu machen. Denn an der Vorschrift, den Wellenfunktionen das Eichgewicht $-{}^1/_2$ zu geben, kann man auch für die konjugierten festhalten, die in ihre $\overline{A}$ genau so eingehen wie die ursprünglichen in die A.

Dadurch, daß die Potentiale f entgegen der ursprünglichen Weylschen Vorschrift eichinvariant gemacht werden, ist es auch möglich, der Wirkungsfunktion der mechanischen Gleichungen $e\varphi_k dx^k + mds$ ein sinnvolles Eichverhalten zuzuschreiben, wenn man nämlich dem Massenfaktor m genau so wie der Wellenfunktion ψ, die ihn erzeugt, das Eichgewicht $-{}^1/_2$ zuschreibt. Dann wird diese Funktion, d. h. der Integrand des Wirkungsintegrals, durch dessen Variation die ponderomotorischen Gleichungen gewonnen werden, auch eichinvariant.

---

[1]) Siehe *E* S. 413.
[2]) Siehe *Z* II, S. 503.

Schlußbemerkung. Da die in der Gleichung (8) dieser Arbeit erhaltene Weltfunktion die einzige ist, die den Anforderungen der von mir in den genannten Arbeiten entwickelten Theorie genügt, die die Wellengleichung zweiter Ordnung durch Elimination aus zwei Gleichungen der ersten Ordnung aufbaut, ist anzunehmen, daß sie die endgültige Gestalt der alles beherrschenden Weltfunktion darstellt. Das ist um so mehr zu erwarten, als sie dasselbe auch für die konjugierten Wellenfunktionen leistet, wodurch die Anforderungen beträchtlich erhöht werden. Sie ist gegen Abänderungen recht empfindlich, da schon eine geringe Änderung genügt, die abgeleiteten Feldgleichungen in einem oder dem anderen Punkte versagen zu lassen. Aus ihr müssen durch Variation nach den Independenten des elektromagnetischen und des Schwerefeldes noch die Gleichungen dieser Felder gewonnen werden. Es scheint mir aber richtiger, als Independenten des Schwerefeldes nicht die Komponenten $g^{\varkappa\lambda}$ des Fundamentaltensors zu wählen, sondern die sie nach (7) zusammensetzenden α_N, um eine verfrühte Festlegung des Schraubensinnes zu vermeiden. Dabei muß selbstverständlich auf die sechs Bedingungsgleichungen[1]) Rücksicht genommen werden, denen die α unterworfen sind; auf diese Weise wird die Zahl der Schwerefeldgleichungen von 16 auf die üblichen 10 herabgesetzt.

Die hier entwickelte Theorie weicht nicht nur in der Zahl der Wellengleichungen, sondern auch in der Beschränkung auf die vierdimensionale Welt und die Hilfsmittel der Differentialgeometrie von der Diracschen ab. Das Ziel, das sie sich gesteckt hatte, in dieser Beschränkung eine mathematische Ableitung der Wellengleichungen mit Einschluß des Spingliedes zu geben, ist erreicht; es bleibt nur noch die verhältnismäßig geringe Arbeit, die Feldgleichungen der Schwere und der Elektrizität durch Variation der Weltfunktion wirklich zu gewinnen. Die Beziehung, in der diese Theorie zu der von Schrödinger-Dirac steht, ist durch die Art gekennzeichnet, wie es gelingt, in sie das Massenglied einzuführen. Das ist in T ausgeführt; daraus geht hervor, daß die Gleichung von Schrödinger mit Einschluß des Spingliedes durch eine Mittelung über eine kleine endliche Raumzeitstrecke gewonnen wird, so daß sich die älteren Theorien mit der unserigen im Großen decken und erst in den Abmessungen Abweichungen auftreten, die unter die in T genannte Größe herabgehen.

[1]) Siehe *Z* I, S. 410, Gleichung (16) und S. 416, Gleichung (25) (26).

Erweiterung der Feldgleichungen.

Von **Karl Novobatzky** in Budapest.

(Eingegangen am 14. September 1931.)

Es werden die Grundlinien einer klassischen Feldtheorie entworfen, die aus einem Variationsprinzip mit Nebenbedingungen entspringt. Die Viererstromdichte als Divergenz der Feldgrößen verschwindet im statischen Falle identisch, im stationären jedoch nicht. Die Theorie führt daher zur Konstituierung einer stationären elektrischen Korpuskel. Diese besteht in der Euklidischen Umgebung der Ladung aus einem kugelsymmetrischen elektrischen Felde und einem magnetischen Moment.

Neben dem weiten Gebiet, welches die Quantenmechanik durch die Annahme einer Elektronenpunktladung mit Coulombschen Felde beherrscht, weist die Quantenelektrodynamik in einigen Bezirken erhebliche prinzipielle Mängel des wirkungsvermittelnden Feldes auf. Unendliche Nullpunktsenergie des Hohlraumes, „hoffnungslos" unendliche Selbstrückwirkung des Elektrons sind Schrittmacher einer Revision der Feldgleichungen. Es wird kaum einen anderen gangbaren Weg geben, als einer Theorie nachzuspüren, die die kritische Singularität des Feldes am Ort des Elektrons aufhebt. Daß man damit wieder bei der schon etwas in Verruf geratenen Theorie angelangt ist, die die elektrische Korpuskel aus dem Felde entstehen läßt und von der man einst „alles" erhoffte, braucht nicht weiter anzufechten. Nach dem heutigen Stand der Dinge wird man weder von klassischen, noch von quantentheoretischen Methoden „alles" erwarten, sondern sich eher jener mehrfach geäußerten Meinung anschließen, daß das Feldproblem auf klassischem Boden weitergeführt werden muß, ehe es der Quantentheorie neuere Angriffspunkte zu bieten vermag. Eben deshalb ist es bedauerlich, daß nach jenen groß angelegten Entwürfen, wie sie in der Eichungstheorie und im Fernparallelismus vorliegen, weitere Versuche in klassischer Richtung nicht zu vermerken sind.

Kennzeichnend für diese Theorien ist, daß sie einem umfassenden differentialgeometrischen Leitgedanken entspringen. Möglicherweise ist aber der Versuch nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, im Gegensatz hierzu jede vorgefaßte geometrische Konzeption vermeidend, sich möglichst an Bestehendes anzuschmiegen und Erweiterungen in vorsichtig formeller Weise vorzunehmen. Dies sei die ausgesprochene Tendenz der folgenden Erörterungen.

Es ist heute kaum mehr zweifelhaft, daß die Riemannsche Geometrie durch die Gravitation vollständig ausgeschöpft erscheint und zur Beschreibung des elektromagnetischen Feldes nichts mehr zu bieten hat. Man wird sich notgedrungen an jene Größen wenden müssen, die die affine Geometrie in den Komponenten des Übertragungstensors darbietet. Bezeichnet $\nabla_\mu v^\nu$ den allgemeinen kovarianten Differentialquotienten des Vektors v^ν, so gilt

$$\nabla_\mu v^\nu = \frac{\partial v^\nu}{\partial x^\mu} + \Gamma^\nu_{\lambda\mu} v^\lambda, \tag{1}$$

und hier ist

$$\Gamma^\nu_{\lambda\mu} = \left\{ \begin{matrix} \lambda\mu \\ \nu \end{matrix} \right\} + U_{\lambda\mu}{}^\nu. \tag{2}$$

$U_{\lambda\mu}{}^\nu$ heißt der Übertragungstensor, der in der Riemannschen Geometrie verschwindet. Nun bringt aber die Einführung dieses Tensors sofort eine ernste Schwierigkeit mit sich. Die Gravitations- und Feldgleichungen werden erhalten, indem man die Variationen des Hamiltonschen Integrals

$$H = \int W \sqrt{g}\, dx \tag{3}$$

nach den $g_{\lambda\mu}$ (Maßtensor) bzw. nach den Feldgrößen gleich Null setzt. Es liegt bis heute kein praktisch physikalischer Grund vor, die Gravitationsgleichungen als nicht exakt, als irgendwie verbesserungsbedürftig zu betrachten. Dann aber besteht W notwendig aus zwei Teilen: aus der invarianten Riemannschen Krümmung K und aus einer Invarianten E, die aus den Feldgrößen aufgebaut ist. Denn nur die Variation der Invarianten K gibt die bekannte „linke Seite" der Gravitationsgleichungen

$$K^{\lambda\mu} - \tfrac{1}{2} g^{\lambda\mu} K.$$

Die Variation von E nach $g_{\lambda\mu}$ liefert den Energieimpulstensor $T^{\lambda\mu}$. Unterwirft man nun die Integralinvariante H einer infinitesimalen Koordinatentransformation, so muß die Änderung natürlich Null sein. Die formelle Änderung von H ist aber eben die Riemannsche Divergenz des symmetrischen $T^{\lambda\mu}$, wodurch die infinitesimalen Erhaltungssätze der Energie und des Impulses in Identitätsform zum Ausdruck gebracht werden. Der Übertragungstensor entrückt uns aber dem Boden der Riemannschen Geometrie, und man kann die Riemannsche Divergenz nicht mehr als allgemeine Divergenz gelten lassen. Die infinitesimalen Erhaltungssätze der Energie und des Impulses, die das Verschwinden der *jeweiligen* Divergenz erfordern, gelten dann ganz sicher nicht, es sei denn, der Übertragungstensor wird derart gewählt, daß die allgemeine Divergenz eines *symmetrischen*

Tensors mit der Riemannschen übereinstimmt. Der einzige Übertragungstensor, für den dies zutrifft und der außerdem metrisch ist, d. h. die Länge des parallel versetzten Vektors und den Winkel zweier übertragener Vektoren nicht ändert, ist der in allen drei Indizes antisymmetrische Tensor $S_{\lambda\mu}{}^{\nu}$[1]). Soll demnach entweder das wunderbare Instrument, das uns im Hamiltonschen Satz zur Verfügung steht und als unentbehrlicher Leitfaden dient, oder aber der grundlegende Begriff des Energieimpulses nicht verlorengehen, so ist man von allem Anfang an an den Tensor $S_{\lambda\mu}{}^{\nu}$ gebunden. Anders liegt die Sache allerdings, wenn man die Gravitationsgleichungen in ihrer heutigen Form fallen läßt und in W nicht mehr den gesonderten metrischen Teil K setzt, wie dies in A. Einsteins neuer Theorie der Fall ist. Die Erfahrung drängt aber, wie schon erwähnt, keineswegs zu einem solchen Schritte hin. Für weiterhin gelte also

$$\Gamma_{\lambda\mu}{}^{\nu} = \left\{ \begin{matrix} \lambda\,\mu \\ \nu \end{matrix} \right\} + S_{\lambda\mu}{}^{\nu}. \tag{4}$$

Wir berechnen für spätere Zwecke die Divergenz eines Vektors v^{ν} und eines schiefsymmetrischen Tensors $F^{\mu\nu}$. Es ist

$$\nabla_{\nu} v^{\nu} = \frac{\partial v^{\nu}}{\partial x^{\nu}} + \Gamma^{\nu}_{\lambda\nu} v^{\lambda} = \frac{\partial v^{\nu}}{\partial x^{\nu}} + \left\{ \begin{matrix} \nu\,\lambda \\ \lambda \end{matrix} \right\} v^{\nu} + S_{\nu\lambda}{}^{\lambda} v^{\nu}.$$

Das letzte Glied ist infolge der Antisymmetrie von S Null. Denn $S_{\nu\lambda}{}^{\lambda} = S_{\nu\lambda\mu} g^{\lambda\mu}$, und hier ist $S_{\nu\lambda\mu}$ in λ und μ antisymmetrisch, $g^{\lambda\mu}$ aber symmetrisch. Es folgt, daß die allgemeine Divergenz eines Vektors gleich der Riemannschen Divergenz ist:

$$\nabla_{\nu} v^{\nu} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, v^{\nu}}{\partial x^{\nu}}. \tag{5}$$

Zweitens haben wir:

$$\begin{aligned} \nabla_{\nu} F^{\mu\nu} &= \frac{\partial F^{\mu\nu}}{\partial x^{\nu}} + \Gamma^{\mu}_{\lambda\nu} F^{\lambda\nu} + \Gamma^{\nu}_{\lambda\nu} F^{\mu\lambda} \\ &= \frac{\partial F^{\mu\nu}}{\partial x^{\nu}} + \left\{ \begin{matrix} \lambda\,\nu \\ \mu \end{matrix} \right\} F^{\lambda\nu} + \left\{ \begin{matrix} \nu\,\lambda \\ \lambda \end{matrix} \right\} F^{\mu\nu} + S_{\lambda\nu}{}^{\mu} F^{\lambda\nu} + S_{\nu\lambda}{}^{\lambda} F^{\mu\nu}. \end{aligned}$$

Das zweite Glied rechts ist Null wegen der Antisymmetrie von $F^{\lambda\nu}$, das letzte wegen der Antisymmetrie von S. Es bleibt:

$$\nabla_{\nu} F^{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} F^{\mu\nu}}{\partial x^{\nu}} + S_{\lambda\nu}{}^{\mu} F^{\lambda\nu}. \tag{6}$$

[1]) K. Novobatzky, ZS. f. Phys. **58**, 556, 1929.

Die Divergenz eines schiefsymmetrischen Tensors unterscheidet sich von der Riemannschen um das zweite Glied rechts. Es gilt deshalb auch nicht mehr der Satz, daß die Doppeldivergenz eines schiefsymmetrischen Tensors identisch Null ist. Ausdrücklich sei deshalb vermerkt, daß allgemein $\nabla_\mu \nabla_\nu F^{\mu\nu} \neq 0$.

Das Maxwellsche Gleichungssystem kann nun in ganz eindeutiger Weise in die Sprache der vorliegenden Feldgeometrie übertragen werden. Wir halten nach Minkowski daran fest, daß die Feldgrößen $F^{\lambda\mu}$ die Komponenten eines schiefsymmetrischen Tensors sind, und zwar die Rotationskomponenten eines Vektors, des elektromagnetischen Potentials φ_λ. Die Vektorrotation ist aber allgemein der alternierte Differentialquotient des Vektors:

$$F_{\lambda\mu} = \nabla_\lambda \varphi_\mu - \nabla_\mu \varphi_\lambda = \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda} - \Gamma^\alpha_{\mu\lambda}\,\varphi_\alpha - \left(\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu} - \Gamma^\alpha_{\lambda\mu}\,\varphi_\alpha\right)$$

$$= \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda} - \frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu} + 2 S_{\lambda\mu}{}^\alpha \varphi_\alpha, \tag{7'}$$

oder kürzer gefaßt

$$F_{\lambda\mu} = f_{\lambda\mu} + 2 S_{\lambda\mu}{}^\alpha \varphi_\alpha, \tag{7}$$

wo $f_{\lambda\mu}$ die gewöhnliche Rotation bedeutet.

Das erste Vierersystem der Feldgleichungen lautet:

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + 4\pi j = c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{M}, \quad \mathrm{div}\,\mathfrak{E} = 4\pi\varrho; \tag{8}$$

das zweite

$$\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = -c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E}, \qquad \mathrm{div}\,\mathfrak{M} = 0. \tag{9}$$

Man kann den wesentlichen Unterschied der beiden Systeme dahin aussprechen, daß es weder wahre magnetische Raumdichte, noch wahre magnetische Stromdichten gibt.

Die Gleichungen (9) werden im Riemannschen Raum ($S_{\lambda\mu}{}^\nu = 0$) schon dadurch identisch erfüllt, daß die Feldgrößen dort gewöhnliche Rotationskomponenten sind: $F_{\lambda\mu} = f_{\lambda\mu}$. Die Gleichungen lauten dort:

$$\mathring{\nabla}_\lambda f_{\mu\nu} + \mathring{\nabla}_\mu f_{\nu\lambda} + \mathring{\nabla}_\nu f_{\lambda\mu} \equiv \frac{\partial f_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda} + \frac{\partial f_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu} + \frac{\partial f_{\lambda\mu}}{\partial x^\nu} \equiv 0 \tag{10}$$

($\mathring{\nabla}$ Riemannscher Differentialquotient). Wie wollen diese Gleichungen dem Sinne nach unverändert übernehmen:

$$P_{\lambda\mu\nu} \equiv \nabla_\lambda F_{\mu\nu} + \nabla_\mu F_{\nu\lambda} + \nabla_\nu F_{\lambda\mu} = 0. \tag{11}$$

Diese Gleichungen sind jetzt keineswegs Identitäten, sondern konstituieren einen Zusammenhang zwischen den Übertragungsgrößen und den

elektromagnetischen Potentialen. Man könnte sagen, die Potentiale, die von rein geometrischem Standpunkte betrachtet, bisher dem „Außenreich" der Physik entnommen waren, erhalten durch dieses kovariante Gleichungssystem einen geometrischen Charakter, so gut, als wären sie in primärer Weise durch anschauliche geometrische Definition eingeführt worden.

Um die Gleichungen (11) ausführlich hinschreiben zu können, ist zu setzen:

$$\begin{aligned}
\nabla_\lambda F_{\mu\nu} &= \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda} - \Gamma^\alpha_{\mu\lambda} F_{\alpha\nu} - \Gamma^\alpha_{\nu\lambda} F_{\mu\alpha} = \frac{\partial f_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda} + 2\frac{\partial S_{\mu\nu}{}^\alpha \varphi_\alpha}{\partial x^\lambda} \\
&\quad - \left\{\begin{matrix}\mu\lambda\\ \alpha\end{matrix}\right\} F_{\alpha\nu} - \left\{\begin{matrix}\nu\lambda\\ \alpha\end{matrix}\right\} F_{\mu\alpha} - S_{\mu\lambda}{}^\alpha F_{\alpha\nu} - S_{\nu\lambda}{}^\alpha F_{\mu\alpha}, \\
\nabla_\mu F_{\nu\lambda} &= \frac{\partial f_{\nu\lambda}}{\partial x^\mu} + 2\frac{\partial S_{\nu\lambda}{}^\alpha \varphi_\alpha}{\partial x^\mu} \\
&\quad - \left\{\begin{matrix}\nu\mu\\ \alpha\end{matrix}\right\} F_{\alpha\lambda} - \left\{\begin{matrix}\lambda\mu\\ \alpha\end{matrix}\right\} F_{\nu\alpha} - S_{\nu\mu}{}^\alpha F_{\mu\lambda} - S_{\lambda\mu}{}^\alpha F_{\nu\alpha}, \\
\nabla_\nu F_{\lambda\mu} &= \frac{\partial f_{\lambda\mu}}{\partial x^\nu} + 2\frac{\partial S_{\lambda\mu}{}^\alpha \varphi_\alpha}{\partial x^\nu} \\
&\quad - \left\{\begin{matrix}\lambda\nu\\ \alpha\end{matrix}\right\} F_{\alpha\mu} - \left\{\begin{matrix}\mu\nu\\ \alpha\end{matrix}\right\} F_{\lambda\alpha} - S_{\lambda\nu}{}^\alpha F_{\alpha\mu} - S_{\mu\nu}{}^\alpha F_{\lambda\alpha}.
\end{aligned}$$

Die halbierte Summe ergibt sich in der Form:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} P_{\lambda\mu\nu} \equiv \frac{\partial S_{\mu\nu}{}^\alpha \varphi_\alpha}{\partial x^\lambda} + \frac{\partial S_{\nu\lambda}{}^\alpha \varphi_\alpha}{\partial x^\mu} + \frac{\partial S_{\lambda\mu}{}^\alpha \varphi_\alpha}{\partial x^\nu} \\
+ S_{\mu\nu}{}^\alpha F_{\alpha\lambda} + S_{\nu\lambda}{}^\alpha F_{\alpha\mu} + S_{\lambda\mu}{}^\alpha F_{\alpha\nu} = 0. \qquad (12)
\end{aligned}$$

Es sind dies vier Gleichungen, entsprechend den vier Zyklen der Indizes $\lambda\,\mu\,\nu$.

Wie die Gleichungen (12) zeigen, ist $P_{\lambda\mu\nu}$ ein in allen drei Indizes antisymmetrischer Tensor. Das führt auf die Vermutung, daß ein weiterer Schritt der Verallgemeinerung möglicherweise darin zu bestehen hat, die rechten Seiten von (12) nicht Null zu nehmen, sondern einem alternierenden Tensor gleichzusetzen. Welches die konkrete Form dieses Tensors sein soll, dafür fehlt jeder empirische Fingerzeig. Sicher ist nur, daß er sich aus den bisher eingeführten zusammensetzen müßte. Der nächstliegende Gedanke, ihn proportional $S_{\lambda\mu\nu}$ zu nehmen, bewährt sich bei näherer Durchrechnung nicht. Allerdings wäre ein solcher Versuch ein sehr radikaler Schritt. Würde er doch bedeuten, daß gewisse Kombinationen der Feldgrößen als wahre magnetische Dichte bzw. als wahre magnetische Ströme gedeutet werden müssen. Die heutige Theorie, die in dieser Hinsicht die makroskopische Erfahrung hinter sich hat, steht einer solchen Annahme

abweisend gegenüber. Wir unterlassen deshalb jeden solchen Versuch und heben ausdrücklich hervor, daß durch diese Unterlassung eine Erklärung der Wesensverschiedenheit von positiver und negativer Elektrizität entfällt. Denn die Gleichungen (12) sind linear in den φ (die nachfolgenden vier Feldgleichungen werden es ebenfalls sein) und dadurch wird $\pm F_{\lambda\mu}$ gleichzeitige Lösung. Ob und inwieweit sich übrigens der Unterschied des Protons und Elektrons auch im Felde kundgibt, ist eine offene Frage.

Wir wenden uns nun dem ersten Quadrupel (8) der Feldgleichungen zu. Wird 4π in die elektrischen Stromdichten hineingezogen, so besagen die Gleichungen nach Minkowski, daß diese Dichten gleich der Divergenz des Feldtensors sind. Das System (8) besteht demnach aus vier Vektorgleichungen. Das Hamiltonsche Prinzip läßt die freie Wahl von Stromdichten keineswegs zu, sondern fordert, daß die Feldgleichungen aus der Variation nach dem Potentialvektor entspringen mögen. Die Hamiltonsche Funktion für den ladungsfreien Raum ist bekanntlich $L = \frac{1}{4} f_{\lambda\mu} f^{\lambda\mu}_{;\nu}$ und ihre Variation ergibt $\overset{*}{\nabla}_\nu f^{\mu\nu} = 0$.

Wir wollen die Hamiltonsche Funktion formell übernehmen:

$$L = \tfrac{1}{4} F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu}. \tag{13}$$

Es ist nun leicht zu zeigen, daß die φ-Variation dieser Funktion tatsächlich die allgemeine Divergenz (6) der Feldgrößen ergibt. Man hat

$$\begin{aligned}\delta_\varphi \int L\sqrt{g}\,dx &= \frac{1}{2}\int F^{\mu\nu}\,\delta_\varphi F_{\mu\nu}\sqrt{g}\,dx \\ &= \frac{1}{2}\int F^{\mu\nu}\left(\delta\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x^\mu} - \delta\frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x^\nu} + 2\,S_{\mu\nu}{}^{\lambda}\,\delta\varphi_\lambda\right)\sqrt{g}\,dx = 0.\end{aligned}$$

Die Eulersche Gleichung lautet:

$$\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}F^{\mu\nu}}{\partial x^\mu}\delta\varphi_\nu + \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}F^{\mu\nu}}{\partial x^\nu}\delta\varphi_\mu + 2\,S_{\mu\nu}{}^{\lambda}F^{\mu\nu}\,\delta\varphi_\lambda\right) = 0.$$

Nimmt man, um gleiche φ-Variationen zu erhalten, im ersten Glied die Indexvertauschung $\binom{\mu\ \nu}{\nu\ \mu}$, im dritten die Vertauschung $\binom{\mu\ \nu\ \lambda}{\alpha\ \beta\ \mu}$ vor, so erhält man:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial\sqrt{g}F^{\mu\nu}}{\partial x^\nu} + S_{\alpha\beta}{}^{\mu}F^{\alpha\beta} = 0. \tag{14}$$

Die linke Seite ist tatsächlich die Divergenz des Feldtensors, wie ein Vergleich mit (6) lehrt.

Bevor wir den Ausdruck des Hamiltonschen Integrals endgültig formulieren, muß noch kurz besprochen werden, was wir als rein geo-

metrischen Teil desselben ansetzen wollen. Das Riemannsche K muß unserer Tendenz gemäß unbedingt darin auftreten. Es aber isoliert hinzuschreiben, widerspräche dem bisher konsequent befolgten Vorgehen, nur Tensoren der verallgemeinerten Geometrie in Betracht zu ziehen. Wir wollen deshalb die geometrische Invariante aus den verallgemeinerten Krümmungsgrößen $R_{\omega\mu\lambda}{}^{\nu}$ herleiten. Bekanntlich gilt[1])

$$R_{\omega\mu\lambda}{}^{\nu} = K_{\omega\mu\lambda}{}^{\nu} - \overset{*}{\nabla}_{\omega} S_{\lambda\mu}{}^{\nu} + \overset{*}{\nabla}_{\mu} S_{\lambda\omega} + S_{\lambda\omega}{}^{\varkappa} S_{\varkappa\mu}{}^{\nu} - S_{\lambda\mu}{}^{\varkappa} S_{\varkappa\omega}{}^{\nu}.$$

Wird nach ω und ν verjüngt, so entsteht

$$R_{\mu\lambda} = K_{\mu\lambda} - \overset{*}{\nabla}_{\nu} S_{\lambda\mu}{}^{\nu} + S_{\lambda\nu}{}^{\varkappa} S_{\varkappa\mu}{}^{\nu}$$

und nach Überschiebung mit $g^{\lambda\mu}$:

$$R = K + S_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta\gamma}. \tag{15}$$

Diese Größe soll in die Wirkungsfunktion eingehen.

Benutzt man die gewöhnlichen CGS-Einheiten, so lautet die Hamiltonsche Funktion:

$$W' = K + S_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\mu\gamma} - \frac{4k}{c^4} L,$$

wo k die Newtonsche Gravitationskonstante bedeutet.

Variiert man nun nach allen in W' auftretenden Größen, um zu den Gravitations- und Feldgleichungen zu gelangen, so wird man auf den Bestand der Gleichungen (12) Bedacht nehmen müssen. Sie gelten als Nebenbedingungen. Faßt man sie mit dem Lagrangeschen Multiplikator $l^{\lambda\mu\nu}$ zusammen und addiert sie zu W', so entspringen alle Gleichungen dem einheitlichen Hamiltonschen Variationsprinzip. Man hat demnach:

$$W = K + S_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta\gamma} - \frac{4k}{c^4} L + \frac{1}{2} l^{\lambda\mu\nu} P_{\lambda\mu\nu}. \tag{16}$$

In einfacheren Fällen wird man wohl so vorgehen, daß man die S aus den Gleichungen (12) berechnet und die erhaltenen Ausdrücke in (16) einsetzt.

Daran knüpft sich sofort eine Bemerkung. Sollten sich die solcherart berechneten S als φ-unabhängig ergeben, so wäre der betrachtete Spezialfall bedingungslos zu verwerfen. Seine Bedeutung wäre ja, daß weder Ladungen noch Stromdichten auftreten. Denn die φ würden dann nur in L vorkommen und die Variation führt dann, wie gezeigt war, zu div $F = 0$. Eben diese Divergenz gibt aber die mit 4π multiplizierten Stromdichten. Aus dieser Bemerkung geht klar hervor, wie die Stromdichten eigentlich

[1]) J. A. Schouten, Der Ricci-Kalkül, 1924, S. 86.

entstehen. Ihre Quelle liegt in den Gleichungen (12). Wären diese Identitäten, wie es in der Riemannschen Geometrie für $S_{\lambda\mu}{}^{\nu} = 0$ der Fall ist, so würde die Invariante L ladungslose oder singularitätenbehaftete Felder ergeben. Die Ergänzung von L durch eine weitere Invariante auf rein spekulativem Wege aber wäre ein vages Unternehmen, für das jeder erfahrungsmäßige Hinweis fehlt. In unserem Falle tritt diese ergänzende Invariante ganz naturgemäß in der Form $^1/_2\, l^{\lambda\mu\nu} P_{\lambda\mu\nu}$ zu L hinzu. Oder wollte man sich des Multiplikators $l^{\lambda\mu\nu}$ nicht bedienen, so werden die S allgemein als φ-abhängig aus den Gleichungen (12) hervorgehen und in L sowie $S_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta\gamma}$ eingesetzt, ein weiteres Auftreten der φ involvieren. Die Variation dieser sekundären φ gibt die (negative) Ladungs- und Stromdichte.

Nach den bisherigen allgemeinen Erörterungen ist es wünschenswert, an einige spezielle Lösungen der Eulerschen Gleichungen zu schreiten. Dazu ist nötig, die Komponenten des Energieimpulstensors T_{ik} niederzuschreiben. Jener Teil des Ausdruckes (16) von W, der übrigbleibt, wenn man K abspaltet, ist das, was wir E genannt haben. T_{ik} ist der Koeffizient von δg^{ik}, den man erhält, wenn man E nach g^{ik} variiert. Wir schreiben seine drei Summanden gesondert nach den drei Ausdrücken, die in E enthalten sind.

Variation von $S_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta\gamma} \sqrt{g}$ nach g^{ik} gibt

$$(T_{ik})_{\mathrm{I}} = 3\, S_{i\alpha\beta} S_k^{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2}\, g_{ik} S_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta\gamma}. \tag{17a}$$

Variation von $-\dfrac{4k}{c^4} L \sqrt{g}$ führt zu

$$(T_{ik})_{\mathrm{II}} = \frac{2k}{c^4}\left[\frac{1}{4}\, g_{ik} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} - F_{i\alpha} F_k{}^{\alpha} - (S_{\alpha\beta i}\, \varphi_k + S_{\alpha\beta k}\, \varphi_i) F^{\alpha\beta}\right]. \tag{17b}$$

Endlich gibt die Variation von $^1/_2\, l^{\lambda\mu\nu} P_{\lambda\mu\nu} \sqrt{g}$

$$(T_{ik})_{\mathrm{III}} = \tfrac{1}{2}\, l^{\lambda\mu\nu} (\nabla_{[\lambda} S_{\mu\nu]\, i}\, \varphi_k + \nabla_{[\lambda} S_{\mu\nu]\, k}\, \varphi_i). \tag{17c}$$

Die in eckigen Klammern stehenden Indizes sollen ohne Vorsetzen eines Zahlfaktors alterniert werden. Zunächst erledigen wir den statischen Fall. Er ist gekennzeichnet durch $g_{oi} = g^{oi} = 0$, $T_{oi} = T^{oi} = 0$ $(i = 1, 2, 3)$. Wir setzen allgemein auch für die räumlichen Komponenten $g_{ik} = g^{ik} = 0$, wenn $i \neq k$. Wollte man das nicht, so hätte man mit mehr Rechnung dasselbe Resultat. Der Nullwert von $(T_{oi})_{\mathrm{I}}$ und $(T_{oi})_{\mathrm{II}}$ fordert $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0$; $S_{012} = S_{013} = S_{023} = 0$. Dann wird jene Gleichung (12), die den Werten $\lambda = 1$, $\mu = 2$, $\nu = 3$ entspricht:

$$\frac{\partial S_{12}^{0} \varphi_0}{\partial x^3} + \frac{\partial S_{23}^{0} \varphi_0}{\partial x^1} + \frac{\partial S_{31}^{0} \varphi_0}{\partial x^2} + S_{12}^{0} F_{03} + S_{23}^{0} F_{01} + S_{31}^{0} F_{02} \equiv 0,$$

identisch erfüllt, denn in jedem einzelnen Gliede dieser Gleichung treten als Faktoren mit dem Index Null behaftete S auf, die verschwinden. Demnach tritt diese Gleichung als Nebenbedingung nicht auf: $l^{123} = 0$. Dann aber ist auch $(T_{oi})_m$, wie man leicht nachrechnet, Null.

Die anderen drei Gleichungen (12), die den Werten $\lambda = 0$, $\mu = 1$, $\nu = 2$ usw. entsprechen, reduzieren sich auf

$$S_{123} g^{33} \frac{\partial \varphi_0}{\partial x^3} = 0, \quad S_{123} g^{22} \frac{\partial \varphi_0}{\partial x^2} = 0, \quad S_{123} g^{11} \frac{\partial \varphi_0}{\partial x^1} = 0.$$

Sie fordern also $S_{123} = 0$. Als einzige Feldgröße bleibt φ_0, eine φ-Abhängigkeit der S entfällt. Nach unserer obigen Bemerkung ist deshalb eine reguläre statische elektromagnetische Welt ausgeschlossen. Tatsächlich ist ja auch das einzelne isolierte Elektron nicht statischer, sondern stationärer Art, was klar daraus folgt, daß mit dem Spin ein mechanisches Impulsmoment verbunden ist. Das Ausfallen der Statik ist deshalb sicherlich befriedigend.

Nach dem statischen ist die Reihe am stationären Fall. Wir spezialisieren sofort auf axiale Symmetrie und denken an gleichmäßige Drehung um die Symmetrieachse. Der Drehungswinkel sei x^3. Dann ist jede Größe von x^0 und x^3 unabhängig. x^1 und x^2 mögen irgendwelche orthogonale Koordinaten in der $x^3 =$ const-Fläche bedeuten. Den Fundamentaltensor schreiben wir in der Form:

$$ds^2 = g_{00} dx^{0^2} + 2 g_{03} dx^0 dx^3 + g_{11} dx^{1^2} + g_{22} dx^{2^2} + g_{33} dx^{3^2}.$$

Dann ist

$$g^{01} = g^{02} = g^{13} = g^{23} = 0.$$

Ebenso sei

$$\varphi_1 = \varphi_2 = 0; \quad S_{012} = S_{123} = 0. \tag{18}$$

Ganz wie im statischen Falle sind wieder die Bedingungsgleichungen (12) für unseren speziellen Fall niederzuschreiben. Um dies bequem bewerkstelligen zu können, möge hier die Tabelle der Übertragungsgrößen, so wie dieselben zum besagten Zwecke benötigt werden, mitgeteilt sein.

$$\left.\begin{array}{llll}
S_{01}^{\ 0} = S_{013} g^{03}, & S_{01}^{\ 1} = 0, & S_{01}^{\ 2} = 0, & S_{01}^{\ 3} = S_{013} g^{33}, \\
S_{02}^{\ 0} = S_{023} g^{03}, & S_{02}^{\ 1} = 0, & S_{02}^{\ 2} = 0, & S_{02}^{\ 3} = S_{023} g^{33}, \\
S_{03}^{\ 0} = 0, & S_{03}^{\ 1} = S_{031} g^{11}, & S_{03}^{\ 2} = S_{032} g^{22}, & S_{03}^{\ 3} = 0, \\
S_{12}^{\ 0} = 0, & S_{12}^{\ 1} = 0, & S_{12}^{\ 2} = 0, & S_{12}^{\ 3} = 0, \\
S_{13}^{\ 0} = S_{130} g^{00}, & S_{13}^{\ 1} = 0, & S_{13}^{\ 2} = 0, & S_{13}^{\ 3} = S_{130} g^{03}, \\
S_{23}^{\ 0} = S_{230} g^{00}, & S_{23}^{\ 1} = 0, & S_{23}^{\ 2} = 0, & S_{23}^{\ 3} = S_{230} g^{03}.
\end{array}\right\} \tag{19}$$

Die sechs Feldgrößen erscheinen in der Form:

$$\left.\begin{aligned} F_{01} &= -\frac{\partial \varphi_0}{\partial x^1} + 2 S_{01}{}^0 \varphi_0 + 2 S_{01}{}^3 \varphi_3, & F_{02} &= -\frac{\partial \varphi_0}{\partial x^2} + 2 S_{02}{}^0 \varphi_0 + 2 S_{02}{}^3 \varphi_3, \\ F_{03} &= 2 S_{03}{}^0 \varphi_0 + 2 S_{03}{}^3 \varphi_3 \equiv 0, & F_{12} &= 2 S_{12}{}^0 \varphi_0 + 2 S_{12}{}^3 \varphi_3 \equiv 0, \\ F_{23} &= \frac{\partial \varphi_3}{\partial x^2} + 2 S_{23}{}^0 \varphi_0 + 2 S_{23}{}^3 \varphi_3, & F_{31} &= -\frac{\partial \varphi_3}{\partial x^1} + 2 S_{31}{}^0 \varphi_0 + 2 S_{31}{}^3 \varphi_3. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Die elektrischen und magnetischen Kräfte liegen in den $x^3 = \text{const}$-Meridialebenen. Auf Grund der hingeschriebenen Größen erfolgt nun die Auswertung des Systems (12) zwar etwas langwierig, aber ohne jede Schwierigkeit. Die Rechnung sei deshalb unterdrückt und nur das Endergebnis angegeben. Die zwei Gleichungen für $\lambda = 2$, $\mu = 3$, $\nu = 0$ und $\lambda = 3$, $\mu = 0$, $\nu = 1$ sind identisch erfüllt. Da demnach l^{230} und l^{301} Null zu setzen ist, überzeugt man sich durch einfache Substitution der nichtverschwindenden Größen in (17), daß $T_{01} = T_{02} = 0$, aber $T_{03} \neq 0$ ist. Da überdies T_{03} wie jede andere Größe von x^0 unabhängig ist, liegt tatsächlich der stationäre Fall vor.

Für $\lambda = 0$, $\mu = 1$, $\nu = 2$ folgt:

$$\varphi_0 \left(\frac{\partial S_{21}{}^0}{\partial x^2} - \frac{\partial S_{02}{}^0}{\partial x^1} \right) + \varphi_3 \left(\frac{\partial S_{01}{}^3}{\partial x^2} - \frac{\partial S_{02}{}^3}{\partial x^1} \right) = 0.$$

Ebenso für $\lambda = 1$, $\mu = 2$, $\nu = 3$:

$$\varphi_0 \left(\frac{\partial S_{31}{}^0}{\partial x^2} - \frac{\partial S_{32}{}^0}{\partial x^1} \right) + \varphi_3 \left(\frac{\partial S_{31}{}^3}{\partial x^2} - \frac{\partial S_{32}{}^3}{\partial x^1} \right) = 0.$$

Wir schreiben die zwei erhaltenen Bedingungsgleichungen ausführlich in der Form:

$$\varphi_0 \left(\frac{\partial S_{013} g^{03}}{\partial x^2} - \frac{\partial S_{023} g^{03}}{\partial x^1} \right) + \varphi_3 \left(\frac{\partial S_{013} g^{33}}{\partial x^2} - \frac{\partial S_{023} g^{33}}{\partial x^1} \right) = 0. \quad (21)$$

$$\varphi_0 \left(\frac{\partial S_{013} g^{00}}{\partial x^2} - \frac{\partial S_{023} g^{00}}{\partial x^1} \right) + \varphi_3 \left(\frac{\partial S_{013} g^{03}}{\partial x^2} - \frac{\partial S_{023} g^{03}}{\partial x^1} \right) = 0. \quad (22)$$

Aus ihnen ist zu ersehen, daß die S-Größen nun wirklich in Abhängigkeit von den elektromagnetischen Potentialen geraten und auf diese Weise zu einer Ladungsdichte s^0 und zu einer Stromdichte s^3 führen.

Da in der vorliegenden Theorie der infinitesimale Erhaltungssatz der Elektrizität, der den Nullwert der Divergenz des Vektors s oder den Nullwert der Doppeldivergenz von $F^{\mu\nu}$ erfordert, nicht identisch erfüllt ist, erübrigt noch zu zeigen, daß in unserem Falle der Satz zu recht besteht.

Der Vektor s hat jetzt nur die zwei Komponenten s^0 und s^3. Die Divergenz von s reduziert sich daher auf die zweigliedrige Summe:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\left(\frac{\partial\sqrt{g}\,s^0}{\partial x^0}+\frac{\partial\sqrt{g}\,s^3}{\partial x^3}\right),$$

und dieser Ausdruck ist wirklich identisch Null, weil ja jede Größe von x^0 und x^3 unabhängig ist.

Im allgemeinen Falle, der sich auf die Bewegung der Korpuskel bezieht, scheint die Ladungserhaltung zu einer „quantenhaften" Aussonderung der möglichen Bewegungen zu führen. Das soll aber hier nicht weiter erörtert werden.

Weiter ist aus den Bedingungsgleichungen ersichtlich, daß bei der Lösung die Gravitation eine wesentliche Rolle spielt. Wollte man das Problem ohne Gravitation, speziell-relativistisch lösen, so wäre g^{03} gleich Null zu setzen. In (21) entfiele das erste Glied, in (22) das zweite, man hätte wieder φ-unabhängige S.

Dennoch ist die speziell-relativistische Lösung nicht etwa zu verwerfen. Stellt sie doch die nullte Näherung der allgemeinen Lösung dar. Denn in entsprechender Entfernung von der Korpuskel stellt sich eine euklidische Umgebung her und man kann fragen, in welcher Form des Feldes die Korpuskel sich in dieser einbettenden ebenen Welt kundgibt. Wie soeben bemerkt wurde, enthält diese Umgebung keine Ladung mehr, und wollte man daher den Gültigkeitsbereich der ebenen Lösung bis zum Mittelpunkt der Korpuskel fortsetzen, so erhielte man dort eine singuläre Feldstelle, die eine ähnliche Rolle spielen würde, wie der singuläre Ladungspunkt der Maxwellschen Theorie. Bei der Betrachtung der ebenen Lösung darf daher nicht vergessen werden, daß diese im Falle größerer Annäherung an die Korpuskel in eine reguläre übergeht.

Die Erfahrung fordert ein kugelsymmetrisches statisches Feld, ein magnetisches Moment und ein Impulsmoment der Korpuskel. Es ist die Frage, ob unser Gleichungssystem eine derartige Lösung zuläßt.

Wir setzen der ebenen Welt entsprechend $g_{03}=g^{03}=0$. Aus (22) folgt dann

$$\frac{\partial S_{013}}{\partial x^2}-\frac{\partial S_{023}}{\partial x^1}=0, \tag{23}$$

da g^{00} konstant ist. Aus (21) wird

$$\varphi_3\left(\frac{\partial S_{013}g^{33}}{\partial x^2}-\frac{\partial S_{023}g^{33}}{\partial x^1}\right)=0. \tag{24}$$

Benutzen wir die räumlichen Polarkoordinaten $x^1 = r$, $x^2 = \vartheta$, $x^3 = \alpha$, so wird

$$g^{33} = -\frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta}$$

und (24) tritt nur dann nicht in Widerspruch zu (23), wenn $\varphi_3 = 0$ gesetzt wird[1]). Die einzige Bedingungsgleichung ist dann (23) und ihre Lösung lautet:

$$S_{013} = \frac{\partial H}{\partial r}, \quad S_{023} = \frac{\partial H}{\partial \vartheta}, \tag{25}$$

wo H eine zu bestimmende Funktion der Variablen r und ϑ ist.

Aus der Form des Linienelements

$$ds^2 = dx^{0^2} - (dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \, d\alpha^2)$$

ergibt sich das Schema der g^{ik}:

$$g^{ik} = \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{r^2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \end{matrix}$$

mit $\sqrt{-g} = r^2 \sin \vartheta$. Wir schreiben φ statt φ_0. Die Feldgrößen werden:

$$F_{01} = -\frac{\partial \varphi}{\partial r}, \; F_{02} = -\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}, \; F_{03} = 0, \; F_{12} = 0, \; F_{13} = 2\frac{\partial H}{\partial r}\varphi, \; F_{23} = 2\frac{\partial H}{\partial \vartheta}\varphi. \tag{26}$$

Nun können die einzelnen Teile des Ausdrucks (16) von W leicht gebildet werden.

$$-\frac{4k}{c^4} L = -\frac{k}{c^4} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta}$$

$$= -\frac{2k}{c^4}\left\{-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)^2 - \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{4\varphi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta}\right)^2\right]\right\},$$

$$S_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta\gamma} = \frac{6}{r^2 \sin^2 \vartheta}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta}\right)^2\right].$$

K ist im euklidischen Raum 0. Die Hamiltonsche Variationsgleichung lautet daher:

$$\delta \int W \sqrt{g} \, dx = \delta \int \left\{\frac{k}{c^4} r^2 \sin \vartheta \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}\right)^2\right] + \frac{3 - \frac{4k}{c^4}\varphi^2}{\sin \vartheta}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta}\right)^2 \frac{1}{r^2}\right]\right\} dr \, d\vartheta = 0. \tag{27}$$

[1]) Der spezielle Ansatz $S_{013} = \partial f(g^{33})/\partial x^1$, $S_{023} = \partial f(g^{33})/\partial x^2$ soll vermieden werden.

Das Integrationsgebiet ist ein beliebiger Raumteil, mit an den Grenzen verschwindenden Variationen. Zu variieren sind φ und H. Die zu φ gehörige Eulersche Gleichung lautet:

$$\Delta_{r,\vartheta}\,\varphi + \frac{4\varphi}{r^2\sin^2\vartheta}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta}\right)^2 \frac{1}{r^2}\right] = 0. \tag{28}$$

Δ ist der Operator von Laplace.

Zieht man in Betracht, daß $\frac{4k}{c^4}$ den ungefähren Wert $33 \cdot 10^{-50}$ hat, so ist zu ersehen, daß in jenem Bereich, in dem unsere Lösung Gültigkeit beansprucht, in (27) bei der Variation von H $\frac{4k}{c^4}\varphi^2$ neben 3 zu vernachlässigen ist. Dann folgt die Eulersche Gleichung:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial H}{\partial\vartheta}\right) = 0, \tag{29}$$

die wir durch den Ansatz

$$H = A(r)\,B(\vartheta) \tag{30}$$

lösen. Es ergibt sich

$$r^2 A'' - \lambda A = 0, \tag{31}$$

$$\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\frac{B'}{\sin\vartheta}\right) + \lambda B = 0, \tag{32}$$

wo λ die Sepatarionskonstante bedeutet. Durch die Substitution $x = \cos\vartheta$ geht (32) über in

$$(1 - x^2)\frac{d^2 B}{dx^2} + \lambda B = 0.$$

Singuläre Stellen sind $x = +1$ und $x = -1$. Von den Eigenwerten $\lambda = n(n+1)$ führt $n = 0$ zum kugelsymmetrischen Fall, der auch in voller Strenge berechnet ladungslos ist und deshalb ausscheidet.

Für den nächsten Wert $n = 1$ wird $B = 1 - x^2 = \sin^2\vartheta$ und $A_1 = br^2$, $A_2 = a/r$. Nur der für $r = \infty$ reguläre zweite Wert von A kommt in Betracht. Daher ist

$$H = \frac{a}{r}\sin^2\vartheta, \tag{33}$$

und (28) nimmt die Form an

$$\Delta_{r,\vartheta}\,\varphi + \frac{4a^2}{r^6}(1 + 3\cos^2\vartheta)\,\varphi = 0. \tag{34}$$

ist r^6 groß gegenüber a^2, so ist das zweite Glied zu vernachlässigen und $\Delta_{r\vartheta}\varphi = 0$ erlaubt φ aus der Gleichung $\Delta_r\varphi = 0$ zu bestimmen, deren Lösung $\varphi = e/r$ ist. Gemäß (26) wird

$$F_{01} = \frac{e}{r^2}, \quad F_{13} = -\frac{2ae}{r^5}\sin^2\vartheta, \quad F_{23} = \frac{4ae}{r^3}\sin\vartheta\cos\vartheta. \tag{35}$$

Geht man von den bekannten Cartesischen Komponenten des magnetischen Dipols

$$L = F_{yz} = m\frac{3\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\alpha}{r^3}, \quad M = F_{zx} = m\frac{3\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\alpha}{r^3},$$
$$N = F_{xy} = -m\frac{1-3\cos^2\vartheta}{r^3}$$

zu den polaren Komponenten über mittels der Transformation:

$$F_{12} = F_{ra} = F_{xy}\left(\frac{\partial x}{\partial r}\frac{\partial y}{\partial\alpha} - \frac{\partial x}{\partial\alpha}\frac{\partial y}{\partial r}\right) + F_{yz}\left(\frac{\partial y}{\partial r}\frac{\partial z}{\partial\alpha} - \frac{\partial y}{\partial\alpha}\frac{\partial z}{\partial r}\right) + F_{zx}\left(\frac{\partial z}{\partial r}\frac{\partial x}{\partial\alpha} - \frac{\partial z}{\partial\alpha}\frac{\partial x}{\partial r}\right),$$

$$F_{23} = F_{\vartheta a} = F_{xy}\left(\frac{\partial x}{\partial\vartheta}\frac{\partial y}{\partial\alpha} - \frac{\partial x}{\partial\alpha}\frac{\partial y}{\partial\vartheta}\right) + F_{yz}\left(\frac{\partial y}{\partial\vartheta}\frac{\partial z}{\partial\alpha} - \frac{\partial y}{\partial\alpha}\frac{\partial z}{\partial\vartheta}\right) + F_{zx}\left(\frac{\partial z}{\partial\vartheta}\frac{\partial x}{\partial\alpha} - \frac{\partial z}{\partial\alpha}\frac{\partial x}{\partial\vartheta}\right),$$

so erhält man

$$F_{13} = -m\frac{\sin^2\vartheta}{r^2}, \quad F_{23} = 2m\frac{\sin\vartheta\cos\vartheta}{r}$$

Ein Vergleich mit (35) zeigt, daß unsere Korpuskel denselben Kraftlinienverlauf aufweist, wie ein magnetischer Dipol. Wohl aber ist der Abfall der Kraft ein rascherer. Die Korpuskel besitzt infolge ihrer magnetischen Dipolarität eine Einstellungsenergie im äußeren homogenen Felde, sie hat ein magnetisches Moment.

Die Feldgleichungen erlauben daher eine dem heutigen Elektron entsprechende klassische Korpuskelkonstruktion.

Da das Bestehen der Gleichungen (35), die das Endergebnis der Betrachtungen darstellen, an die Bedingung $r^6 \gg a^2$ gebunden ist, wird a mit dem „Elektronenradius" in Zusammenhang gebracht werden müssen.

Budapest, am 10. September 1931.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Die Oszillatorenstärke der *D*-Linien.

Von **Rudolf Ladenburg** und **Erwin Thiele** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 30. September 1931.)

Aus älteren Magnetorotationsmessungen der Zahl der Dispersionselektronen $\mathfrak{N}$ der *D*-Linien des Na und aus neueren Dampfdruckmessungen des Na folgt unter Berücksichtigung des Anteils zweiatomiger Moleküle im Na-Dampf $f_{D_1} = 0{,}35$ und $f_{D_2} = 0{,}70$ mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$. Die vorliegenden theoretischen Berechnungen ergeben einen um 7% kleineren Wert. Für die Lebensdauer der zwei Resonanzzustände des Na-Atoms ergibt sich aus den experimentellen f-Werten $T = 1{,}48 \cdot 10^{-8}$ sec.

Für die Berechnung des Absolutwertes der Oszillatorenstärke $f = \frac{\mathfrak{N}}{N}$ ist nicht nur die Kenntnis der am besten durch Dispersionsmessungen zu bestimmenden Zahl $\mathfrak{N}$ der Oszillatoren pro Kubikzentimeter, sondern auch die der Atomdichte N erforderlich. Als Ladenburg und Minkowski[1]) die Oszillatorenstärke der *D*-Linien berechneten, lagen nur die Dampfdruckmessungen von Haber und Zisch im Temperaturintervall von 746 bis 838° abs. vor; da die optischen Messungen der Zahl der Oszillatoren bei den Temperaturen zwischen 509 und 694° abs. ausgeführt waren, mußten die Dampfdrucke nach unten extrapoliert werden. Nachdem jetzt der Dampfdruck des Na auf Grund der Messungen zahlreicher Autoren in einem großen Temperaturintervall festgelegt ist, ist die Berechnung der Oszillatorenstärke mit größerer Genauigkeit möglich. Eine gewisse Unsicherheit besteht allerdings noch durch die immer noch nicht genau festgelegte Dissoziationswärme der Na_2-Moleküle, deren Kenntnis erforderlich ist, um aus den direkt gemessenen Dampfdrucken die Partialdrucke der Atome zu erschließen. Die Messungen von Ladenburg und Minkowski ließen sich in dem angegebenen Temperaturintervall darstellen durch die Formel[2])

$$\lg(\mathfrak{p} \cdot T^{1{,}178}) = -\frac{26\,005}{4{,}571} \cdot \frac{1}{T} + 11{,}333,$$

wobei der der Summe der beiden *D*-Linien entsprechende Wert $\mathfrak{p} = f \cdot p$ dem Dampfdruck p der Atome in derselben Weise zugeordnet ist, wie die

[1]) R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921; siehe auch R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921.

[2]) Diese Formel ist auch mit neueren Messungen von R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926, sowie J. Weiler, Ann. d. Phys. **3**, 361, 1929, im Einklang.

Oszillatorenzahl der Atomzahl. Der Exponent 1,178 stellt den Ausdruck $\frac{C_k - C_p}{R}$ dar, wobei $C_k = 7{,}30$ (spezifische Wärme des Kondensats), $C_p = 4{,}963$ (spezifische Wärme des Dampfes), $R = 1{,}985$ gesetzt ist. Die vorliegenden Dampfdruckmessungen lassen sich, wie Ladenburg und Thiele[1]) gezeigt haben, ohne Berücksichtigung der Moleküle in dem hier in Frage kommenden Temperaturintervall durch die Formel

$$\lg (p \cdot T^{1{,}178}) = -\frac{26\,249}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} + 11{,}413 \qquad (1)$$

darstellen. Rodebush und Walters[2]) haben auf Grund neuer Messungen kürzlich die Formel

$$\lg p = -\frac{5400}{T} + 7{,}551^0 \qquad (2)$$

aufgestellt, die, wie E. Thiele in einer im Druck in den Annalen der Physik befindlichen Arbeit gezeigt hat, nahezu alle vorliegenden Messungen sogar bis herauf zu 1100° abs. gut darstellt, wenn man unter p die Summe der Partialdrucke von Atomen und Molekülen versteht. Berücksichtigt man den Anteil zweiatomiger Moleküle, so erhält man mit der Dissoziationswärme $D = 18000$ (vgl. Ladenburg und Thiele, l. c.) in dem hier interessierenden Temperaturintervall Dampfdrucke der Na-Atome, die sich am besten durch die Formel

$$\lg (p_A \cdot T^{1{,}178}) = -\frac{26\,077}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} + 11{,}329 \qquad (3)$$

darstellen lassen. Aus dieser ergibt sich

$$\lg f = \lg (p \cdot T^{1{,}178}) - \lg (p_A \cdot T^{1{,}178}) = \frac{15{,}7}{T} + 0{,}004,$$

also $f = 1{,}07 \pm 0{,}01$ im Temperaturintervall $T = 500$ bis 700°; so wird

$$f_{D_1} = \tfrac{1}{3} \cdot 1{,}07 = 0{,}36 \quad \text{und} \quad f_{D_2} = \tfrac{2}{3} \cdot 1{,}07 = 0{,}71.$$

Nach den neuen Untersuchungen von Lester Lewis[3]) über die magnetische Aufspaltung der Molekülstrahlen des Na, bei denen das Verhältnis des Anteils der unaufgespaltenen Moleküle zu dem der aufgespaltenen Atome quantitativ bestimmt wurde, ist die Dissoziationswärme noch etwas kleiner als der bei Ladenburg und Thiele auf Grund der damals vorliegenden Messungen kleinstmöglich angenommene Wert von 18000 cal., nämlich 16800 cal. Berechnet man mit diesem Wert aus den vorliegenden

[1]) R. Ladenburg u. E. Thiele, ZS. f. phys. Chem. **7**, 161, 1930; siehe auch E. Thiele, Ann. d. Phys. (zurzeit im Druck).

[2]) W. H. Rodebush u. E. G. Walters, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 2654, 1930.

[3]) L. C. Lewis, ZS. f. Phys. **69**, 786, 1931.

Dampfdruckmessungen die Dampfdrucke der Atome und aus diesen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Benutzung des Exponenten $\frac{C_k - C_p}{R} = 1{,}178$ die Dampfdruckformel[1]), so erhält man

$$\lg (p_A \cdot T^{1{,}178}) = -\frac{26\,244}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} + 11{,}402^{2}) \qquad (4)$$

und findet nun, daß $f_{D_1+D_2}$ von 1,014 bei 509° bis 1,080 bei 695° aufsteigt. Der Mittelwert ist 1,05, die Schwankungen von $\pm 0{,}03$ muß man noch als innerhalb der Meßfehler liegend ansehen. Für die einzelnen D-Linien ergibt sich also als vorläufig wahrscheinlichster Wert $f_{D_1} = \frac{1}{3} \cdot 1{,}05 = 0{,}35$ und $f_{D_2} = \frac{2}{3} \cdot 1{,}05 = 0{,}70$. Die theoretischen Berechnungen von Sugjura[3]) und Prokowjew[4]) haben $f_{D_1+D_2} = 0{,}9796$ ergeben. Der Unterschied von etwa 7% gegen den gemessenen Wert liegt entschieden außerhalb der Meßfehler. Ob das den Berechnungen zugrunde gelegte „Ersatzmodell" des Na-Atoms für die Differenz verantwortlich ist, ist noch nicht zu entscheiden.

Auf Grund der bekannten Beziehung zwischen f und dem Einsteinschen Koeffizienten der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit A für einen Quantenübergang $k \to i$

$$f_{ki} = \frac{g_k}{g_i} \frac{A_{ki}\tau}{3}$$

ergibt sich aus obigen f-Werten für die Lebensdauer der Resonanzzustände des Na-Atoms der Wert

$$T = \frac{1}{A} = 1{,}48 \cdot 10^{-8}\,\text{sec}.$$

Aus Messungen der „Linienabsorption" des Na-Dampfes, die W. Zehden kürzlich im hiesigen Institut ausgeführt hat[5]), ergibt sich $f_{D_1} = 0{,}267$, $f_{D_2} = 0{,}532$; wie dort näher ausgeführt wird, ist die Ursache für diese wesentlich niedrigeren Werte, daß bei der „Linienabsorption" Mittelwerte der f-Werte der beiden Hyperfeinstrukturkomponenten jeder D-Linie[6]) gemessen werden; bei der in relativ großem Abstand von den D-Linien gemessenen Magnetorotation dagegen addieren sich die Wirkungen der Hyperfeinstrukturkomponenten.

[1]) Vgl. R. Ladenburg u. E. Thiele, l. c., u. E. Thiele, Ann. d. Phys. (zurzeit im Druck).

[2]) Also eine Formel, die sich innerhalb der Meßfehler im Temperaturintervall 450 bis 900° von (1) nicht unterscheidet.

[3]) Y. Sugjura, Phil. Mag. **4**, 495, 1927.

[4]) W. Prokowjew, ZS. f. Phys. **58**, 255, 1929.

[5]) W. Zehden, Die Naturwissensch. **19**, 826, 1931.

[6]) Vgl. H. Schüler, Die Naturwissensch. **16**, 512, 1928; H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **68**, 174, 1931.

Die Formen der Lichtwelle, welche eine schwarze Temperaturstrahlung repräsentiert.

Von **Johannes Jaumann** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1931.)

Gouy hat gezeigt, daß die Energieverteilung im Spektrum nur die Fourieranalyse des an sich vollkommen unperiodisch zu denkenden Schwingungsvorgangs oder „Lichtimpulses" ist, welcher als weißes Licht erscheint. Unter dieser Voraussetzung wird im nachstehenden aus der Planckschen Energieverteilung der zeitliche Verlauf für den Lichtimpuls der schwarzen Strahlung abgeleitet. Er stellt einen wohldefinierten und daher anschaulichen — im übrigen schwach periodischen — Schwingungsvorgang dar, welcher in allen Fragen der Wellenoptik mit der natürlichen schwarzen Strahlung äquivalent ist. So können Interferenzversuche einfach durch entsprechende Übereinanderlagerung zweier Lichtimpulse dargestellt werden. Die Frage des selbständigen Bestandes bzw. der (gedanklichen) Isolierbarkeit der Lichtimpulse im Lichtstrahl wird erörtert und verneint. Hingegen könnte der angegebene Impulsverlauf den Schwingungsvorgang eines Emissionszentrums einer wirklich schwarzen oder grauen Oberfläche darstellen.

1. Die spektrale Zerlegung weißen Lichtes legte von je her die Darstellung desselben durch eine Summe von monochromatischen Schwingungen nahe. Gouy[1]) hat zuerst darauf hingewiesen, daß diese Darstellung nur der Zerlegung des allgemeinen Schwingungsvorganges nach dem Fourierschen Theorem entspricht und daß dieser selbst keinerlei periodischen Charakter aufzuweisen braucht. Rayleigh[2]) verfeinerte diese Betrachtungen durch Anwendung des Fourierschen Integrals.

Nach Gouy und Rayleigh muß sich der nahezu periodische Verlauf der Lichtvariablen[3]) in den einzelnen Spektralpartien dementsprechend herleiten lassen, *ohne* daß man eine Fouriersche Zerlegung des in den Apparat einfallenden Lichtes vornimmt, sondern vielmehr erst im Endresultat zu ihr geführt wird. Diese Periodizität braucht demnach nicht als Trennung eines schon im einfallenden Lichte vorhandenen Summanden, sondern kann vielmehr als eine „Wirkung" des Spektralapparates aufgefaßt werden, der eine *ihm* eigene räumliche Periodizität den beliebig allgemeinen einfallenden Lichtimpulsen aufprägt. Er *schafft* somit eine

---

[1]) M. Gouy, Sur le mouvement lumineux. Journ. de phys. 1896, S. 355.

[2]) Lord Rayleigh, On the character of the complete radiation at a given temperature. Phil. Mag. **27**, 460, 1889.

[3]) Unter der Lichtvariablen sei im folgenden stets *eine Komponente*, z. B. des elektrischen Vektors, verstanden.

Periodizität, deren *Frequenz* nur von der Konfiguration des Apparates, nicht aber vom Schwingungsverlauf des einfallenden Lichtes abhängt. Die genannten Autoren sowie A. Schuster haben für einige spezielle Fälle der spektralen Zerlegung diese anschauliche Darstellung durchgeführt. Der grundsätzlich gemeinsame Zug dieser Ableitungen ist jedoch nicht besonders hervorgehoben worden. Als Repräsentanten weißen Lichtes benutzen sie meist eine unregelmäßige Folge kurzer aperiodischer „Lichtimpulse", deren Elongationen nur für sehr kurze Zeiten von Null verschieden sind.

2. Die Wirkung eines Spektralapparates, den wir uns hier stets als Monochromator ausgebildet denken können, beruht darauf, daß die einfallende Wellenfront, welche einen Lichtimpuls darstellt, in viele Stücke zerteilt wird und daß nun diese Teile der Wellenfläche auf ebenso vielen, *verschieden langen* Wegen zum Austrittsspalt geleitet werden. Wesentlich ist dabei, daß die Wege genau in arithmetischer Progression wachsen, so daß schon beim Eintritt *eines* Lichtimpulses in den Apparat aus dem Austrittsspalt eine *regelmäßige Folge* zeitlich und räumlich äquidistanter kongruenter Lichtimpulse austritt. Auf diese Weise *entsteht* also ein *periodischer* Schwingungsvorgang, der freilich nicht harmonisch sein wird, sondern Oberwellen enthält. Die Schwingungsdauer der Periodizität ist desto eindeutiger gleich dem Unterschied der Laufzeit auf zwei benachbarten Wegen, je zahlreicher letztere sind. Der Wegunterschied hängt meist noch von der Lage des Austrittsspaltes ab, so daß man durch Änderung derselben die Frequenz des austretenden Lichtes variieren kann. Das Vorhandensein von Oberwellen — wenn man für einen Moment aus der Rolle der Impulsdarstellung fallen darf — in der austretenden Lichtschwingung ist identisch mit der Überlagerung von Spektren verschiedener Ordnung am Austrittsspalt.

Bei Interferenzspektroskopen, nach Art der Lummerplatte, ist die wiederholte Inzidenz mit konstanten Gangunterschieden besonders augenfällig. Die Vervielfältigung des Impulses erfolgt hier nicht durch Teilung der Wellenfläche, sondern Strahlungsteilung mittels teilweiser Reflexion.

Beim Plangitter trifft die Wellenfront des Impulses z. B. senkrecht auf und zerfällt hier in die zahlreichen Huyghensschen Elementarwellen, die von den Gitterstrichen ausgehen und selbstverständlich den zeitlichen Verlauf des einfallenden Impulses aufweisen. Steht nun der Austrittsspalt außerhalb der ungestörten Strahlungsrichtung, so sind die Wege dahin alle verschieden lang. Durch eine eingeschaltete Linse werden die erforderlichen Laufzeiten in eine arithmetische Progression gebracht.

3. Gestaltet man das Absorptionsvermögen des Gitters als sinusförmige Raumfunktion, so wird beim Auffallen eines *unendlich kurzen* Lichtimpulses nicht eine äquidistante Folge von diskreten Impulsen aus dem Spalt austreten, sondern der zeitliche Verlauf daselbst wird sinusförmig sein, da ja von dem Kontinuum der Gitterpunkte nun mit sinusförmig modulierter Intensität ein Kontinuum von derartigen unendlich kurzen Impulsen mit stetig veränderlicher Laufzeit eintrifft. Auch eine Reihe oder ein Kontinuum von solchen unendlich kurzen Impulsen, d. h. ein allgemeiner Lichtimpuls, kann dann durch Übereinanderlagerung der Sinusschwingungen im Austrittsspalt wieder *nur eine solche liefern*. Die Spektra höherer Ordnung verschwinden, man erhält monochromatisches Licht.

Man sieht nun, daß der Spektralapparat dem *mathematischen* Vorgang bei der Bestimmung der Fourierkoeffizienten folgt: Eine Sinusfunktion gewünschter Frequenz wird mit dem Momentanwert der Lichtvariablen multipliziert und im Spalt durch Übereinanderlagerung integriert. Der Spektralapparat führt *eine Integration, keine Zerlegung durch*. Wegen der vollständigen Superponierbarkeit aller optischen Vorgänge muß eben die Fourierzerlegung der Summe aller Schwingungen im erhaltenen Spektrum mit jener des einfallenden Lichtimpulses übereinstimmen. Wenn daher an jedem Punkte des Spektrums monochromatisches Licht auffällt, muß dessen Intensität dem Fourierkoeffizienten entsprechen.

Der einzige Apparat, welcher wirklich eine harmonische Analyse durchführt, ist das Prisma. Auf den ersten Blick scheint dasselbe keinerlei räumliche Periodizität zu besitzen, welche die diskrete Zahl von Lichtwegen hervorbringen könnte[1]). A. Schuster[2]) hat in einer originellen Be-

---

[1]) In seiner Untersuchung „Die Fortpflanzung der Strahlung in dispergierenden und absorbierenden Medien" [Ann. d. Phys. (4) **18**, 523, 1905] macht M. v. Laue die Bemerkung, daß sich ein Prisma als Grenzübergang von einem Stufengitter konstanter Gesamtdicke und wachsender Stufenzahl darstellen läßt, und daß man auf diesem Wege auch die Rayleighsche Formel für das Auflösungsvermögen eines Prismas herleiten könne. Dem steht entgegen, daß für die Wirkung eines Stufengitters die *Dispersion* des Mediums *irrelevant* ist, während sie beim Prisma *wesentlich* ist. Dementsprechend enthält auch der Ausdruck für das Auflösungsvermögen des Stufengitters die Dispersion nicht, wohl aber die Rayleighsche Formel für das Prisma. Gemeinsam ist beiden Formeln nur das Auftreten des größten Gangunterschiedes. Der richtig ausgeführte Grenzübergang führt zu einer *geradsichtigen* Kombination von einem (achromatischen) Prisma mit einem daraufgelegten Strichgitter.

[2]) A. Schuster, Phil. Mag. **37**, 509, 1894.

trachtung gezeigt, daß ein Lichtimpuls, also eine Wellengruppe, die sich mit Gruppengeschwindigkeit in einem *dispergierenden* Medium fortpflanzt, *periodische Änderungen* der Schwingungsform erleidet. Entsprechend den verschieden langen im Prisma zurückgelegten Wegen tritt daher der Impuls an verschiedenen Stellen mit periodisch veränderter Gestalt in die Luft aus, und diese Zustände treffen mit konstanten Zeitunterschieden im Brennpunkt des Fernrohrobjektivs ein. *Wesentlich* aber ist, daß die Modulation hier wirklich eine stetige, *sinusförmige* ist, so daß rein monochromatische Schwingungen aus dem Spalt austreten, deshalb gibt es *hier* keine Spektra höherer Ordnung.

4. Gouy und Schuster betrachten als „ideales weißes Licht" einen *völlig* regellosen zeitlichen Verlauf der Lichtvariablen oder auch eine regellose Folge unendlich kurzer Lichtimpulse. Die Fourierzerlegung davon liefert für die Koeffizienten aller Frequenzen im zeitlichen Mittelwert den gleichen Wert, ein Spektrum konstanter Energie. Diese Annahme und die daran geknüpften Schlüsse über die Interferenzfähigkeit des weißen Lichtes stellen jedoch eine *unnatürliche Abstraktion* dar. Eine Strahlung, welche ein Spektrum konstanter Energie besitzt oder deren Energie wenigstens bis weit in das kurzwellige Gebiet hinein konstant bleibt, würde nach der Gesamtheit ihrer physikalischen Wirkungen viel eher als γ- oder Ultra-γ-Strahlung zu bezeichnen sein, die von einer Spur sichtbaren Lichtes begleitet ist. In der Gesamtstrahlung der Antikathode einer Röntgenröhre überwiegt die ultrarote Strahlung die Röntgenstrahlung energetisch bei weitem, und trotzdem wird dieselbe durch die letztere Bezeichnung viel eher als durch die erstere gekennzeichnet. Von einer Strahlung, die mit Rücksicht auf ihre Wirkungen als „weißes Licht" bezeichnet werden darf, muß man verlangen, daß ihre spektrale Energie zum großen Teil auf das Gebiet der sichtbaren Strahlung konzentriert ist und innerhalb desselben wenigstens in der Größenordnung konstant bleibt. Soll diese Strahlung dann noch durch einen möglichst allgemeinen physikalischen Gesichtspunkt charakterisiert sein, so kommt für die Bezeichnung „weißes Licht" *nur die Strahlung eines schwarzen Körpers* bei hohen Temperaturen in Frage.

5. Schon Lord Rayleigh[1]) legte sich die Frage nach dem zeitlichen Verlauf eines Lichtimpulses vor, welcher der Strahlung eines schwarzen Körpers entspricht. Wegen des charakteristischen Unterschiedes der Strahlung bei

[1]) Lord Rayleigh, l. c.

verschiedenen Temperaturen kann diese nicht *beliebig* unregelmäßig verlaufen. Er versucht rückwärts aus der angenommenen Impulsform zu dem zugehörigen Strahlungsgesetz zu gelangen. Der Ansatz $e^{-\alpha t^2}$, also ein Wellenberg von der Gestalt der Gaußschen Fehlerkurve, liefert ein Strahlungsgesetz, welches H. F. Weber 1888[1]) unter anderem aus Langleyschen Messungen abgeleitet hatte, das jedoch heute keine Bedeutung mehr besitzt. Von derartigen wohldefinierten Impulsen kann eine beliebige *unregelmäßige* Folge benutzt werden, da diese im zeitlichen Mittelwert die gleiche spektrale Intensitätsverteilung besitzt wie der einzelne Impuls. Die tatsächliche Emission braucht daher durchaus nicht mehr die Gestalt des elementaren Impulses zu verraten.

Der umgekehrte Weg schien derzeit naheliegender, weil die Strahlungsgesetze nunmehr bekannt sind. Durch Integration eines Kontinuums von harmonischen Schwingungen, deren Amplituden durch die Quadratwurzel aus dem Planckschen Ausdruck für die spektrale Intensität gegeben sind, kann man tatsächlich zu einer „Impulsform" gelangen, die in bezug auf alle Fragen der *Wellenoptik* mit einer „schwarzen Strahlung" äquivalent ist. Willkürlich bleibt jedoch eine Phasenfunktion $\psi(\nu)$ im Argument der harmonischen Schwingung, denn deren Wert hat keinerlei Einfluß auf die Energieverteilung im Spektrum. Für die Fälle $\psi = 0$ und $\psi = \pi/2$ ist im folgenden die Rechnung durchgeführt, denn es handelt sich zunächst nur darum, den charakteristischen Verlauf derartiger Wellenformen zu betrachten. Der *zeitliche* Verlauf der Lichtvariablen $P_1(t, T)$ für die Strahlung eines schwarzen Körpers von der Temperatur T ist demgemäß:

$$P_1(T,t) = C_1 \int_0^\infty \frac{\nu^{3/2}}{\sqrt{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}} \sin\left(2\pi\nu t - \psi(\nu)\right) d\nu. \qquad (1)$$

Eine geschlossene Integration scheint unüberwindlichen Schwierigkeiten zu begegnen. Es wurde daher der reziproke Nenner des Integranden in die binomische Reihe nach $e^{-\frac{h\nu}{2kT}}$ entwickelt, die im ganzen Integrationsgebiet konvergiert. Ihr erstes Glied entspricht dem Wienschen Strahlungsgesetz und stellt daher für höhere Temperaturen schon eine gute Annäherung dar; die folgenden Glieder machen sich überhaupt erst für große Zeiten t bemerkbar, wo die Elongationen sehr klein sind, d. h. der Impuls schon abgeklungen ist oder noch nicht begonnen hat.

---

[1]) H. F. Weber, Berliner Sitzungsber. 1888, S. 565.

Für das Wiensche Strahlungsgesetz folgt die Form der Lichtimpulse zu:

$$\text{für } \psi = 0\text{: } P_0'(T,t) = C_1 \Gamma(5/2) \left(\frac{2k}{h} T\right)^{5/2} \frac{\sin\left(\frac{5}{2} \operatorname{arctg} \frac{4\pi k}{h} T t\right)}{\left(1 + \left(\frac{4\pi k}{h} T t\right)^2\right)^{5/4}}, \quad (2)$$

$$\text{für } \psi = \frac{\pi}{2}\text{: } P_0''(T,t) = C_1 \Gamma(5/2) \left(\frac{2k}{h} T\right)^{5/2} \frac{\cos\left(\frac{5}{2} \operatorname{arctg} \frac{4\pi k}{h} T t\right)}{\left(1 + \left(\frac{4\pi k}{h} T t\right)^2\right)^{5/4}}. \quad (2a)$$

Die Reihe für den Impulsverlauf des Planckschen Strahlungsgesetzes ist:

$$P_1(T,t) = \sum_n^{0\,\infty} \frac{(2n)!}{(n!)^2 2^{2n}} P_0\left(\frac{T}{2n+1}, t\right). \quad (3)$$

Man erkennt zunächst, daß der Elementarimpuls (2) bzw. (2a) *keineswegs aperiodische* Gestalt hat, sondern zwei- bis dreimal das Vorzeichen wechselt. Es herrscht gewissermaßen eine Frequenz vor, nämlich etwa jene des Maximums der spektralen Intensität. Die Elementarimpulse P_0', P'' sind in Fig. 1 dargestellt, die punktierte Kurve H_m ist die harmonische Komponente maximaler Intensität in willkürlichem Maßstab.

Der Einfluß der *Temperatur* auf die Wellenform besteht *nur in einer Änderung des Zeitmaßstabes*. Bei höheren Temperaturen läuft der *gleiche* Vorgang *rascher* ab als bei tiefen, die „mittlere Frequenz" steigt. Es ist dies die Folge des allgemeinen Wienschen Verschiebungsgesetzes, durch welches die Frequenzen aller harmonischen Komponenten proportional mit T geändert werden.

Der dem Planckschen Gesetz entsprechende Emissionsvorgang kann nach (37) als eine Summe von Wienschen Ele-

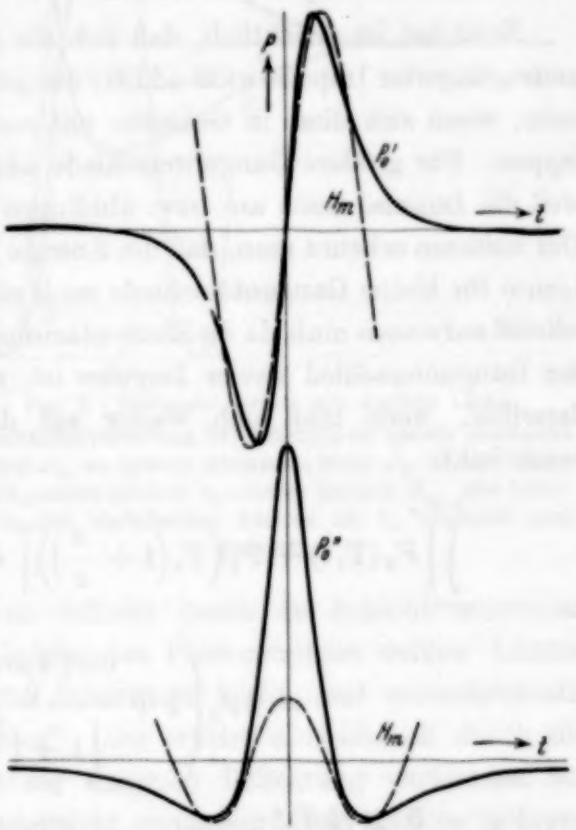


Fig. 1.
Lichtimpulse P_0 und harmonische Komponenten größter spektraler Energie H_m.

mentarimpulsen (2), (2a) mit fallenden Temperaturen und stark fallenden Intensitätsfaktoren aufgefaßt werden. In dem Gebiet großer Amplituden, für kleine t, weicht der Verlauf von (3) nur wenig von (2) ab und bietet somit diesem gegenüber keinen charakteristischen Unterschied.

Die in (2) bzw. (2a) ausgedrückte Temperaturabhängigkeit des Ordinatenmaßstabes entspricht dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz, wenn man beachtet, daß die Amplituden zu quadrieren sind und noch mit $1/T$ multipliziert werden müssen, weil der Zeitmaßstab sich in dieser Weise mit der Temperatur ändert.

6. Die eben berechneten Lichtimpulse stellen ein anschauliches Mittel zur Darstellung von Interferenzversuchen mit weißem Lichte dar. Die Intensitätsverteilung in „stehenden Wellen" mit weißem Lichte wird nämlich schon durch die Übereinanderlagerung zweier entgegengesetzt laufender Elementarimpulse vollkommen bestimmt. Ebenso lassen sich alle direkt sichtbaren und mit dem Thermoelement meßbaren Interferenzerscheinungen durch die schnelle zeitliche Aufeinanderfolge zweier im gleichen Sinne fortschreitender Impulse darstellen.

Zunächst ist ersichtlich, daß sich die gesamte Energie zweier übereinandergelagerter Impulse *nicht* additiv aus jener der Einzelimpulse zusammensetzt, wenn sich diese in Gebieten mit nennenswerten Elongationen überlappen. Für größere Gangunterschiede addieren sich die Energien einfach, weil die Impulse rasch an- bzw. abklingen und verhältnismäßig kurz sind. Des weiteren erkennt man, daß die Energie in stehenden Wellen mit weißem Lichte für kleine Gangunterschiede noch eine — stark gedämpfte — *Periodizität* aufweisen muß, da die Elementarimpulse eine solche besitzen. Wenn x der Gangunterschied zweier Impulse ist, so beträgt die gesamte Energie derselben, wenn man sich wieder auf das Wiensche Strahlungsgesetz beschränkt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left[P_0(T,t) \mp P_0\left(T,\left(t+\frac{x}{c}\right)\right)\right]^2 dt$$

$$= 2J_0\left(1 \mp \frac{\cos\left(4\,\mathrm{arctg}\,\frac{2\pi k}{h}T\frac{x}{c}\right)}{\left[1+\left(\frac{2\pi k}{h}T\frac{x}{c}\right)^2\right]^2}\right), \qquad (4)$$

wobei $J_0 = \frac{3}{2}C_1\left(\frac{kT}{h}\right)^4$ den Energieinhalt eines einzelnen Impulses darstellt. Hierbei gilt das obere Vorzeichen für Reflexion am dichteren, das untere

für eine am dünneren Medium. Die Kurve (4) Fig. 2 stellt die mit dem Thermoelement meßbare Intensitätsverteilung in der Interferenzerscheinung in Abhängigkeit vom Gangunterschied x dar. Sie besitzt drei Extreme für $\frac{2\pi k}{h} T \frac{x}{c} = 0$, $\operatorname{tg}\frac{\pi}{5}$, und $\operatorname{tg}\frac{2\pi}{5}$ und überschneidet den Mittelwert $2J_0$ zweimal bei $\operatorname{tg}\frac{\pi}{8}$ und $\operatorname{tg}\frac{3\pi}{8}$. Dieses Resultat ist von der Wahl der willkürlichen Phasenfunktion $\psi(\nu)$ in P_0 völlig unabhängig, denn es genügt die Kenntnis der Energieverteilung im Spektrum, um für jede Fouriersche Partialwelle die räumliche Energieverteilung zu bestimmen. Wegen der Orthogonalität der Kreisfunktionen addieren sich diese Verteilungen für verschiedene Frequenzen einfach im zeitlichen Mittelwert.

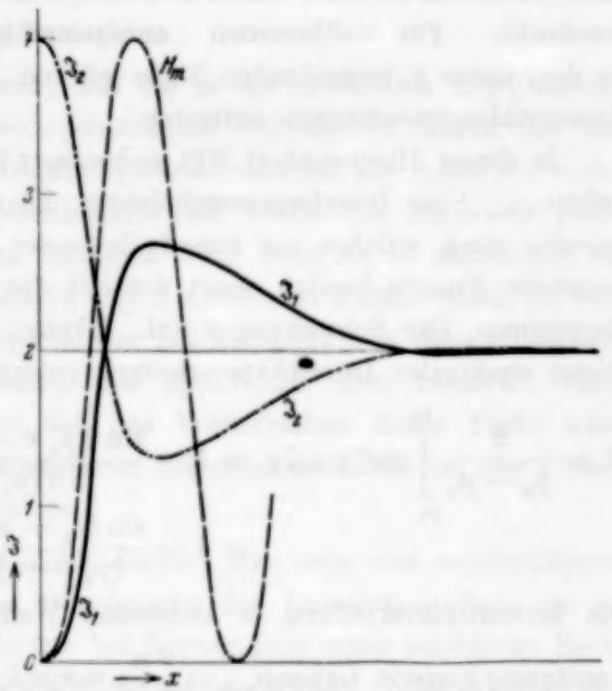


Fig. 2. Stehende Wellen mit weißem Licht. Intensitätsverteilung bei Reflexion an optisch dichterem Mittel J_1, an optisch dünnerem Mittel J_2. Harmonische Komponente größter spektraler Energie H_m. Die Intensität des einfallenden Lichtes ist 1. x Abstand vom Spiegel.

Es ist interessant, daß sich diese Periodizität des weißen Lichtes unter gewissen Umständen durch die Ausbildung deutlich wahrnehmbarer stehender Wellen in einer Lippmannschen Farbenphotographie bemerkbar macht. H. Lehmann[1]) teilt mit, daß bei Verwendung einer *isochromatisch* sensibilisierten Platte und „gelblichweißem" Licht noch deutlich *zwei* Schwärzungsmaxima im Schnitt durch die Schicht erkennbar sind. Außerdem ist bei knapp belichteten Photographien weißen Lichtes das von der entwickelten Schicht reflektierte Licht „mit monochromatischem gelbgrünen Licht übergossen". Dies erklärt sich einfach durch die Kontraststeigerung, welche mit der knappen Belichtung verbunden ist. Hierdurch werden die in der Intensität unausgeprägten Maxima höheren

[1]) H. Lehmann, Phys. ZS. **8**, 842, 1927.

Gangunterschiedes unverhältnismäßig deutlich wiedergegeben. Sie reflektieren im fertigen Bilde jene Frequenz besonders selektiv, die schon im Elementarimpuls vorherrscht, das ist etwa die des spektralen Intensitätsmaximums, also für Sonnenlicht Gelbgrün.

A. Schuster[1]) hat die entsprechende Energieverteilung für ein Strahlungsgesetz von W. Michelson berechnet, welche in ihrem Aussehen von der obigen wenig abweicht. Er knüpft daran den Schluß, daß die unverkennbare Periodizität nur dem ausgesprochenen Maximum in der spektralen Energieverteilung, welches auch jene von Michelson besitzt, also dem *Vorherrschen einer bestimmten Frequenz* im Spektrum seine Existenz verdankt. Für vollkommen „unregelmäßiges" „ideales weißes" Licht in dem unter 4. bezeichneten Sinne würden im Interferenzgebiet keinerlei Intensitätsschwankungen auftreten.

In dieser Allgemeinheit läßt sich obiger Schluß jedoch nicht aufrechterhalten. Eine Interferenzerscheinung, die mit einem Spektrum hervorgerufen wird, welches nur innerhalb zweier beliebiger Grenzwellenlängen *konstante* Energie besitzt, weist deutlich die Periodizität der zwei Grenzfrequenzen, also Schwebungen auf. Ebenso auch die Impulsform, welche dieser spektralen Intensitätsverteilung entspricht. Es ist

$$J = \frac{2}{p_2 - p_1} \int_{p_1}^{p_2} \sin^2 p\,x\,dp = 1 - \frac{\sin 2\,p_2\,x - \sin 2\,p_1\,x}{2\,x\,(p_2 - p_1)}$$

$$= 1 - \frac{\sin (p_2 - p_1)\,x}{(p_2 - p_1)\,x} \cos (p_2 + p_1)\,x \qquad (5)$$

die Intensitätsverteilung in stehenden Wellen eines solchen Spektrums konstanter Energie, ferner $p_{1,2} = \frac{2\pi}{\lambda_{1,2}}$, wobei $\lambda_{1,2}$ die Grenzen des Spektrums sind und x der Gangunterschied. Wählt man als Grenzen jene des sichtbaren Spektrums, so ist die Periodizität freilich stark gedämpft, aber trotzdem viel größer als im Falle des Wienschen Verteilungsgesetzes. Selbst dann, wenn man eine Grenzwellenlänge λ_1 ins Unendliche verlegt, bleibt noch eine Periodizität, und zwar die der kurzwelligen Grenze übrig. Dieser Sachverhalt läßt sich noch allgemeiner ausdrücken, wenn die gegebene spektrale Energieverteilung $f(p)$ für die Frequenzen 0 und ∞ verschwindet. Es folgt durch partielle Integration:

$$J = \int_0^\infty f(p) \sin^2 px\,dp = \left| f(p) \left(\frac{p}{2} - \frac{1}{4x} \sin 2px \right) \right|_0^\infty + \int_0^\infty f'(p) \left(\frac{p}{2} - \frac{1}{4x} \sin 2px \right) dp.$$

[1]) A. Schuster, l. c.

Der erste Summand verschwindet, der zweite aber zeigt, daß die Gebiete großen *Intensitätsgefälles* $f'(p)$ für das Vorherrschen einer Frequenz in der Interferenzerscheinung *ebenso* maßgebend sind, wie die des Maximums der spektralen Energie. Im Falle des Spektrums konstanter Energie hat $f'(p)$ eben nur für die Grenzfrequenzen von Null verschiedene Werte, so daß diese vorherrschen. Durch Wiederholung der partiellen Integration läßt sich dies auch für höhere Ableitungen zeigen, wenn die nächstniedrigere für 0 und ∞ verschwindet. Dies ist für das Wiensche Gesetz stets der Fall.

Es machen sich also alle Unstetigkeiten in der spektralen Energieverteilung und ihren Ableitungen durch das Hervortreten ihrer Frequenz in der Interferenzerscheinung bemerkbar.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die in der erwähnten Lippmannschen Farbenphotographie wahrgenommene Periodizität durch die Beschränkung des spektralen Empfindlichkeitsbereiches am roten Ende des Spektrums bzw. die Unempfindlichkeit der Platte für ultrarotes Licht hervorgerufen oder wenigstens verstärkt wird, denn sie ist deutlicher, als man nach dem Verlauf der Kurve Fig. 2 annehmen sollte. Nach (5) entspricht die resultierende Frequenz der Schwebungskurve dem Mittelwert aus den beiden Grenzfrequenzen des Spektrums, also wiederum einer Wellenlänge im Gelbgrün, so daß das Vorherrschen dieser Farbe auch durch das Ausbleiben der schwächeren Schwebungsbäuche bei der Unterbelichtung erklärt werden könnte.

7. Es handelt sich jetzt noch darum, jene sehr *viel regelmäßigeren* Interferenzerscheinungen vom Standpunkt der Impulsdarstellung zu erklären, die man in weißem Lichte bei Verwendung eines selektiven Beobachtungsapparates, z. B. eines Spektroskops oder Filters, selbst noch bei sehr hohen Gangunterschieden beobachtet. Es muß gezeigt werden, daß zwei in beliebigem Abstand aufeinanderfolgende Lichtimpulse sich im Spektralapparat bei Einstellung auf bestimmte Frequenzen in ihrer Wirkung vernichten.

Der Spektralapparat vervielfältigt den Impuls in regelmäßiger Weise: für einen einfallenden Impuls tritt eine Reihe äquidistanter auf. Dies wurde unter 1. gezeigt. Greift nun die Reihe der nachfolgenden zweiten Impulse *genau symmetrisch* in die Lücken der ersten ein, so tritt im Austrittsspalt genau die *doppelte Frequenz* auf, die Grundfrequenz fehlt vollständig, im Spektrum erster Ordnung verschwindet die Intensität, es gibt dann nur mehr Spektra höherer Ordnung auf dem Spalt. Decken sich jedoch die zwei Reihen, so vervierfacht sich die Intensität im Spektrum erster Ordnung.

Wenn der Gangunterschied der zwei Impulse größer ist als die Länge der vom Spektralapparat erzeugten Impulsreihen, so können diese nicht ineinander eingreifen, die Interferenzerscheinung verschwindet. Letztere Erklärung für das Verschwinden der Interferenzstreifen bei sehr hohen Gangunterschieden hat zuerst Gouy gegeben und dadurch gezeigt, daß es nur durch das begrenzte Auflösungsvermögen des Spektralapparates verursacht wird und keinen Schluß über die Natur des verwendeten Lichtes, etwa so wie die Interferenzfähigkeit der Spektrallinien, zuläßt.

A. Schuster hat den Einfluß einer Folge von zwei Impulsen auf einen gedämpften Resonator studiert, also auf einen selektiven Empfänger, dessen spektrale Empfindlichkeit einer Resonanzkurve entspricht. Dabei denkt er an eine photographische Platte oder an die Retina des Auges. Treffen die Impulse mit einem Gangunterschied auf, der einem ungeraden Vielfachen einer halben Schwingungsdauer entspricht, so vernichten sie sich in ihrer Wirkung, es sei denn, daß die Eigenschwingung des Resonators einstweilen praktisch abgeklungen ist.

Für sehr starke Dämpfung wird eine Verstärkung nur noch für einen Gangunterschied einer Schwingungsdauer merklich, für kleinere Gangunterschiede ist das Minimum noch sehr deutlich, für größere dagegen ist die Intensität nahezu konstant. In einer Reihe verschieden abgestimmter derartiger stark gedämpfter Resonatoren wird durch zwei aufeinanderfolgende Impulse nur einer stärker erregt, während bei geringerer Dämpfung viele mitschwingen würden. Dieser Fall liegt z. B. bei den hypothetischen Resonatoren des Gehörorgans vor. Nach W. Kohlrausch verursachen bereits zwei kurze, schnell aufeinanderfolgende Schallimpulse *eine Tonempfindung*, deren Höhe deutlich vom Gangunterschied abhängt.

In einem Interferenzfeld weißen Lichtes würde man mit diesem Resonator nur ein Minimum und ein Maximum nachweisen können, während die Zahl der Streifen, die mit einem *ungedämpften* Resonator beobachtet wird, unbegrenzt ist.

8. Zum Schluß soll noch untersucht werden, wie weit ein derartiger Lichtimpuls, wie er in (5) berechnet wurde, in einem Lichtstrahl selbständige Existenz bewahrt, oder inwiefern er geeignet ist, den zeitlichen Verlauf der Lichtvariablen während des Emissionsvorganges eines schwarzen Körpers darzustellen.

Wegen der zeitlichen Konstanz der Intensität der Strahlung eines schwarzen Körpers hat man anzunehmen, daß die Zahl der emittierten Impulse in der Zeiteinheit enorm hoch ist. Mit lichtelektrischen Zellen und einem Lautverstärker sind Schwankungen, die so bis zu einer Frequenz

von etwa 20000 per/sec hörbar wären, nicht sicher gestellt worden[1]). Andererseits sind auch mit der höchsten spektralen Auflösung Interferenzstreifen nicht zu sehen, so daß die Impulsfolge keine regelmäßige ist[2]).

Man hat also eine unregelmäßige Folge von derartigen Impulsen übereinander zu lagern, jedoch so, daß schon die auf ein sehr kleines Zeitelement von der Größenordnung 10^{-4} sec entfallende Zahl von Impulsen nicht mehr meßbare Schwankungen aufweist.

Fügt man zu einem Lichtimpuls einen zweiten, dagegen um x verzögerten, hinzu, so erleidet die Phasenfunktion $\psi(\nu)$ der resultierenden harmonischen Komponenten eine Verschiebung $\chi(\nu)$, wobei

$$\sin\chi(\nu) = \sin 2\pi\frac{x\nu}{c}\sqrt{1+v^2+2v\sin 2\pi\frac{x\nu}{c}}$$

und v^2 das Intensitätsverhältnis der zwei gleichartigen Impulse darstellt. Fügen wir weitere Impulse beliebiger Amplitude und in willkürlichem Abstand hinzu, so enthält die resultierende Phasenfunktion doppelt so viele willkürliche Konstanten, als Impulse hinzukamen. Die Willkür in der anfänglichen Wahl der Phasenfunktion $\psi(\nu)$ bei der Herleitung der Impulsform geht dadurch immer mehr verloren und hat keinen Einfluß mehr auf den *Charakter* des resultierenden komplizierten Schwingungsvorganges.

Man kann aber auch über die Amplituden einer gegebenen harmonischen Komponente dieses Konglomerats keine bestimmten Aussagen mehr machen. Schon bei der Übereinanderlagerung zweier Impulse mit beliebigem Gangterschied x treten periodische Schwankungen in der Reihe der harmonischen Komponenten, mit anderen Worten: Müllersche Interferenzstreifen im Spektrum auf (siehe S. 709), deren Lage und Amplitude von der arbiträren Größe x und dem Intensitätsverhältnis v^2 der zwei Impulse abhängen. Kommt ein weiterer Impuls dazu, so treten neue Auslöschungen in anderen unbekannten Lagen hinzu usf. Das tatsächliche Spektrum wird also unzählige unregelmäßige Intensitätsschwankungen, ein Weiß sehr hoher

[1]) Es tritt zwar bei den meisten Photozellen in diesem Falle ein deutliches Rauschen auf, sobald Licht auffällt, ähnlich dem „Schrotteffekt" der Elektronenröhren, welches (bezüglich des Effektivwertes) nicht proportional mit der Lichtintensität wächst. Letzteres würde auf eine Schwankungserscheinung deuten, doch können auch Gasreste es verursachen.

[2]) Diese zwei Versuchsangaben würden noch einen Bereich von 10^4 bis 10^8 Impulsen pro Sekunde offenlassen, innerhalb dessen sich eine regelmäßige Impulsfolge weder in dem einen noch in dem anderen Sinne bemerkbar machen würde. Eine unregelmäßige Folge müßte auch dann noch wegen der Schwankungserscheinungen wahrnehmbar sein.

Ordnung zeigen. Bei unbegrenzter Steigerung des Auflösungsvermögens würden *unbegrenzt* viele, immer feinere Streifen erscheinen. Wegen des endlichen Auflösungsvermögens, also in der Ausdrucksweise von Gouy, wegen des Umstandes, daß der Spektralapparat nur eine *endliche* Zahl von Impulsen *gleichzeitig* auffangen kann, wird auch nur eine endliche, wenn auch sehr große Zahl von Streifen auftreten. Deren Lage und Intensität wird aber fortwährenden rapiden Änderungen unterworfen sein, da stets neue, verschiedene Impulsgruppen oder Konfigurationen in den Apparat eintreten bzw. sich darin befinden. Die Intensität in jedem Punkte des mit *endlicher* Auflösung dargestellten Spektrums wird also auch rapiden Schwankungen unterliegen, die sich der Beobachtung entziehen. Ihr zeitlicher Mittelwert stellt dann freilich eine stetige Funktion der Wellenlänge, nämlich den Mittelwert der unzähligen komplizierten unstetigen spektralen Intensitätsverteilungen dar, welche aber nur die *Wahrscheinlichkeit* für die Größe der betreffenden monochromatischen Strahlung liefert. Diesen Gedanken hat Lord Rayleigh[1]) zuerst ausgesprochen, und Planck[2]) hat ihn klar formuliert. Rayleigh[3]) geht dabei von der Übereinanderlagerung beliebig vieler Sinusschwingungen gleicher Frequenz und Amplitude, aber beliebiger Phase aus und gibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Auftreten gegebener resultierender Amplituden in Abhängigkeit von ihrer Größe und deren wahrscheinlichsten Wert an. Dementsprechend können eben die *tatsächlichen* Werte zweier im Spektrum *beliebig* benachbarter harmonischer Komponenten ganz verschieden sein, wenn auch ihre wahrscheinlichen Werte nahezu gleich groß und, wie man bei dieser Ableitung ohne weiteres erkennt, nur durch die Fourierzerlegung des Einzelimpulses bestimmt sind.

Die empirische spektrale Intensitätsverteilung hat also zunächst nur die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung und nicht die einer bestimmten Fourierschen Zerlegung. Hat man dieselbe trotzdem so zur Berechnung der Impulsform verwandt, so ist dies eine viel zu spezielle Annahme und stellt eine ebenso große Willkür dar, wie die arbiträre Wahl der Phasenfunktion $\psi(\nu)$. Allerdings geht auch diese Willkür in der Amplitudenverteilung ebenso wie jene der Phasen bei der unregelmäßigen Übereinanderlagerung dieser zu wenig allgemein angesetzten Impulse wieder vollkommen verloren.

---

[1]) Lord Rayleigh, l. c.

[2]) M. Planck, Über die Natur des weißen Lichtes, Ann. d. Phys. (4) **7**, 390, 1902.

[3]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **1**, 491, 1880.

Die erwähnte unstetige spektrale Intensitätsverteilung kann auch als das Ergebnis der Interferenz der unendlich vielen Emissionszentra einer Lichtquelle an einem Raumpunkte aufgefaßt werden. Die räumliche Verteilung dieser Interferenzstreifen steht vollkommen fest, da hierbei an die Aussonderung *vollkommen* monochromatischer Strahlung gedacht wird. Vollkommene Monochromasie ist aber mit Kohärenz, d. h. gleichartiger Schwingungsform aller Emissionszentren identisch. Sobald mit *endlicher* spektraler Auflösung gearbeitet wird, weist die austretende Strahlung jedes Zentrums zwar im wesentlichen noch dieselbe Frequenz, aber fortwährende unabhängige Phasensprünge und Schwebungen auf, so daß das Interferenzbild rasche räumliche und zeitliche Schwankungen zeigt, sich schnell bewegt und dadurch der Beobachtung entzieht. Diese Inkohärenz der einzelnen Zentren geht jedoch wieder in Kohärenz über, wenn man die Beobachtungszeit genügend verkürzt oder die spektrale Auflösung steigert. Dies liegt jedoch außerhalb der praktischen Möglichkeit.

Die Gouyschen Lichtimpulse haben somit in dem freien Lichtstrahl keinerlei selbständigen Bestand. Durch spektrale Zerlegung ist weder ihre Existenz zu beweisen, noch die Möglichkeit vorhanden, ihre Form zu bestimmen. Sie stellen nur einen *wohldefinierten und daher anschaulichen* Schwingungsvorgang dar, der in allen Fragen der *Wellenoptik* mit weißem Lichte äquivalent ist. Trotzdem könnte die abgeleitete oder eine äquivalente Impulsform für den zeitlichen Verlauf des *elementaren Emissionsvorganges* der Materie eines schwarzen Körpers maßgebend sein, also insofern *physikalische* Bedeutung besitzen, die erst durch die Vermischung des Lichtes vieler Zentren in erwähnter Weise verlorengeht. Wegen der Unabhängigkeit der Hohlraumstrahlung vom Material kann dies jedoch *nicht allgemein* der Fall sein. Wenn die Hohlraumwand selektiv reflektiert, so erfährt der in einer für das Material charakteristischen, bestimmten Gestalt emittierte Impuls bei *jeder selektiven Reflexion eine Veränderung seiner Form.* Bei hinreichender Selektivität für bestimmte Frequenzen bleibt nach mehrfacher Reflexion nahezu monochromatisches Licht (Reststrahlen) übrig. Es existiert daher in der Hohlraumstrahlung gar *keine einheitliche* Impulsform. Die austretende Hohlraumstrahlung aus einem selektiven Strahler darf also prinzipiell nicht als Übereinanderlagerung der oben für schwarze Strahlung berechneten Impulse aufgefaßt werden, wenn dies auch formal der Fall ist.

Das gleiche Bedenken gilt für eine frei strahlende Oberfläche, sobald deren Material selektiv absorbiert, selbst wenn sie bei hinreichender Materialdicke schwarz ist. Denn es wirken dann immer noch Impulse,

die aus tieferen Schichten emittiert wurden und somit durch selektive Absorption deformiert sind, an der Gesamtstrahlung mit. Das empirische Strahlungsgesetz für diese Oberfläche kann daher auch hier nicht die wahre, d. h. die für das Material charakteristische Impulsform liefern. Hingegen könnte die angegebene Impulsform (3) für den Emissionsvorgang an wirklich schwarzen oder grauen Oberflächen physikalischen Sinn haben. Da der Emissionsvorgang in irgendeinem endlichen Zeitpunkt angeregt sein muß, wäre in diesem Falle die willkürliche Phasenfunktion $\psi(\nu)$ so zu normieren, daß die Lichtvariable erst von einem im Endlichen gelegenen Zeitpunkt angefangen von Null verschiedene Werte annimmt.

Für die Anregung zu dieser Untersuchung und sein förderndes Interesse danke ich Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer herzlich.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im September 1931.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.)

Intensitätsmessungen an der Neonsäule.

Von **W. Elenbaas** in Eindhoven.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1931.)

Die Intensitätsverhältnisse der Linien der Hauptserie von Neon werden als Funktion von Stromstärke, Druck und Durchmesser der Säule bestimmt. Die Verhältnisse sind im untersuchten Gebiet von der Stromstärke unabhängig. Die relativen Besetzungen der $2p_2$- bis $2p_9$-Niveaus sind auch von Druck und Durchmesser unabhängig, während mit zunehmendem Produkt von Dichte und Durchmesser $2p_1$ ab- und $2p_{10}$ zunimmt. Dies wird der Verteilung der Elektronengeschwindigkeit, die auch eine Funktion dieses Produktes ist, zugeschrieben.

1. Dorgelo[1]) hat die Intensitätsverteilung der Linien der Hauptserie von Neon bei bestimmtem Druck, Stromstärke und Rohrdurchmesser gemessen.

Es liegen aber keine Messungen vor über die Intensitätsverteilung als Funktion dieser drei Größen. Wir wollen jetzt einige Versuche hierüber mitteilen. Die Messung geschah visuell durch Vergleich mit einer Wolframbandlampe, deren Intensität als Funktion der Stromstärke für die Wellenlängen der Neonlinien bekannt war. Durch Variation der Stromstärke der Bandlampe wurde auf gleiche Helligkeit der Felder eingestellt und die Intensität bei dieser Stromstärke abgelesen. Die verwendeten Röhren waren 60 bis 100 cm lang, 10 bis 50 mm weit und hatten eine Bariumoxydglühkathode. Sie wurden mit Gleichstrom betrieben.

Da die Intensitätsverteilung der Linien, ausgehend von einem bestimmten $2p_k$-Niveau, unabhängig oder jedenfalls fast unabhängig von den äußeren Bedingungen ist (siehe § 3), wollen wir nur die Summe der Intensitäten angeben, ausgehend von jedem $2p_k$-Niveau. Diese Summe ist ein Maß für die Besetzung des betreffenden $2p_k$-Niveaus. Wir brauchen also nur die Summe dieser Intensitäten für jedes der zehn $2p$-Niveaus mitzuteilen. Wir geben das als Prozentsatz der Totalenergie der Linien der zehn $2p$-Niveaus an.

Die Variation der Stromstärke gab keine eindeutige Veränderung der Energieverteilung über die $2p$-Niveaus. Die Abweichungen waren von der Größenordnung der Beobachtungsfehler ($\pm 10\,\%$). Die Strom-

[1]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.

dichte wurde in einigen Röhren von 30 bis 300 mA/cm² variiert, meistens um den Faktor 6.

Da die Stromstärke also wenig Einfluß auf die relative Besetzung der 2 p-Niveaus hat, wurde immer über die gemessenen Stromstärken gemittelt.

Die vier äußersten roten Linien (λ = 8082, 7439, 7245, 7174) konnten wegen der geringen Augenempfindlichkeit in diesem Spektralgebiet nicht gemessen werden. Von diesen vier Linien rühren drei von dem 2 p_{10}-Niveau her. Hiervon konnte nur die Linie λ = 7032 beobachtet werden. Auch einige sehr schwache Linien (λ = 7024, 6652, 6128) wurden nicht gemessen. Eben weil sie schwach sind, spielen sie für die Besetzung des betreffenden

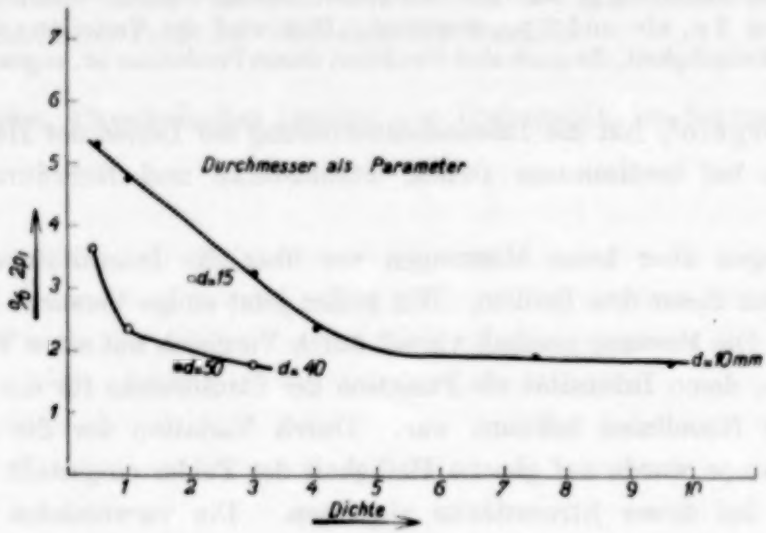


Fig. 1.

2 p-Niveaus keine Rolle. Wir geben also alle Niveaus richtig an, ausgenommen das 2 p_{10}-Niveau, welches wir zu schwach aufführen.

2. Das Resultat der Messungen war, daß die relative Besetzung der 2 p-Niveaus auch von Druck und Rohrdurchmesser nicht oder nur wenig abhängt, ausgenommen das 2 p_1- und 2 p_{10}-Niveau, während das 2 p_2-Niveau wenig Abhängigkeit, aber doch einen deutlichen Verlauf zeigt. Tabelle 1 gibt den Prozentsatz der totalen Energie, die jedes Niveau ausstrahlt. Für 2 p_1, 2 p_2 und 2 p_{10} geben wir die äußersten Werte an und für die anderen Niveaus den gemessenen Mittelwert.

Tabelle 1.

2 p_1	2 p_2	2 p_3	2 p_4	2 p_5	2 p_6	2 p_7	2 p_8	2 p_9	2 p_{10}
5,3—1,8	8,4—7,25	2,75	12,4	7,25	13,1	9,9	15,9	18,4	7,2—11,1

Das am meisten variable Niveau ist $2\,p_1$. Fig. 1 gibt den Prozentsatz der Energie von $2\,p_1$ als Funktion der Dichte (in mm Quecksilberdruck bei Zimmertemperatur) für verschiedene Rohrdurchmesser. Es stellte sich nun heraus, daß, wenn man als Abszisse das Produkt von Dichte D und Durchmesser d nahm, die Punkte auf eine einzige Kurve fallen (Fig. 2).

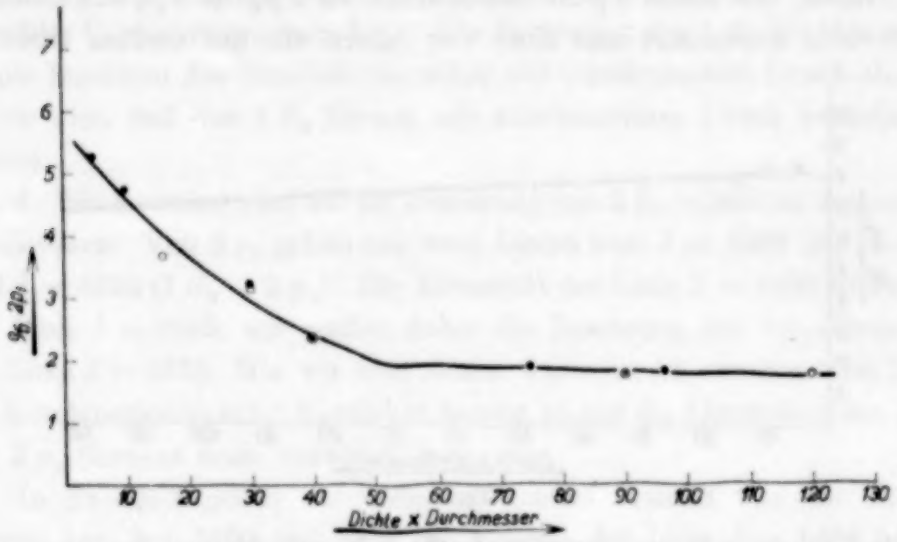


Fig. 2.

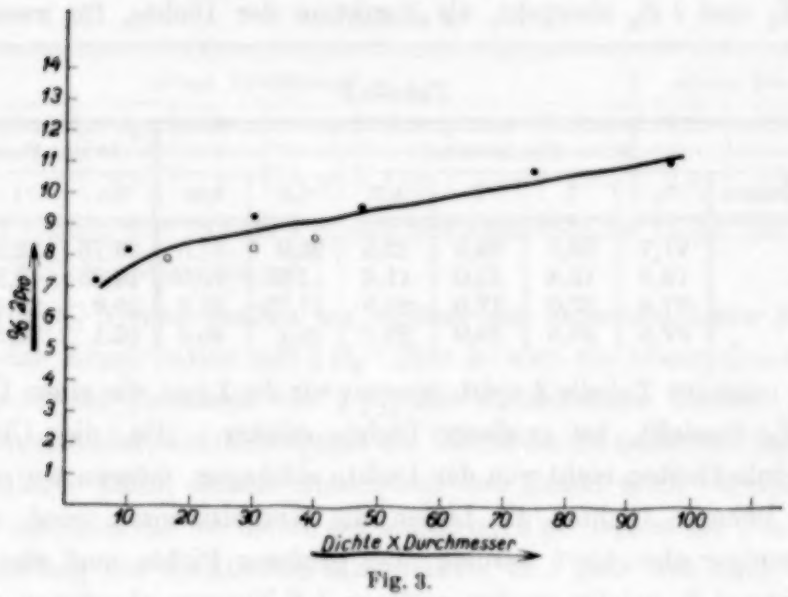


Fig. 3.

Wir haben es hier mit der Dichte zu tun und nicht mit dem Druck, weil die Röhren kalt gefüllt und abgeschmolzen wurden.

Fig. 3 gibt den Prozentsatz von $2\,p_{10}$ als Funktion von $D \cdot d$. Hier streuen die Punkte etwas mehr wegen der schwierigeren Messung der Linie $\lambda = 7032$. In Fig. 4 ist dasselbe für $2\,p_2$ gezeichnet.

3. Absorption kann nicht die Ursache für den Abfall des $2\,p_1$-Niveaus und die Zunahme des $2\,p_{10}$-Niveaus bei größerem Produkt von Dichte und Durchmesser sein.

Um einiges über die Absorption auszusagen, vergleichen wir die Intensitäten, ausgehend von einem bestimmten $2\,p$-Niveau nach den vier $1\,S$-Niveaus. Als dieses $2\,p$-Niveau nehmen wir $2\,p_2$, da $2\,p_2$ mit allen vier $1\,S$-Niveaus kombiniert und diese vier Linien alle gut meßbar sind. In

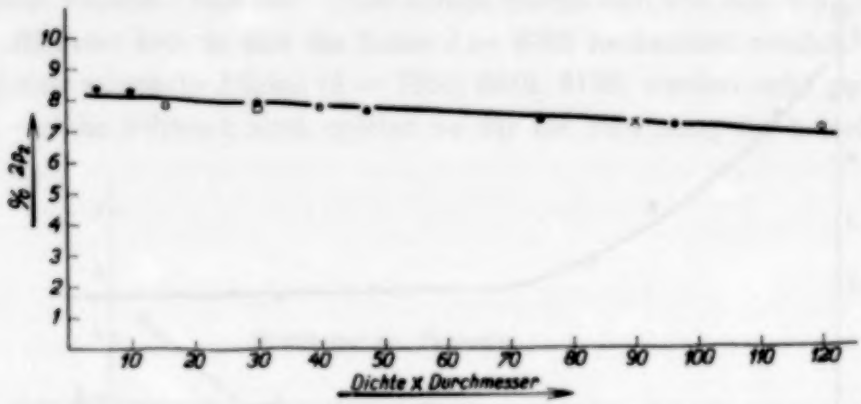


Fig. 4.

Tabelle 2 führen wir den Prozentsatz Energie auf, der von $2\,p_2$ nach $1\,S_2$, $1\,S_3$, $1\,S_4$ und $1\,S_5$ übergeht, als Funktion der Dichte, für zwei Durchmesser.

Tabelle 2.

	10 mm Durchmesser						40 mm Durchmesser		
Dichte	1/2	1	3	4,75	7,5	9,65	0,4	1	3
$1\,S_5$	21,7	22,3	22,0	22,5	20,9	21,0	23,75	22,5	20,7
$1\,S_4$	13,3	12,4	12,0	11,4	11,25	10,9	14,25	12,2	11,6
$1\,S_3$	27,4	27,0	27,0	26,9	27,75	27,7	25,9	27,1	26,5
$1\,S_2$	37,6	38,3	39,0	39,2	40,1	40,4	36.1	38,2	41,2

Wie man aus Tabelle 2 sieht, messen wir die Linie, die einen Übergang nach $1\,S_2$ darstellt, bei größerer Dichte stärker. Da die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht von der Dichte abhängen, müssen wir schließen, daß bei höherer Dichte, die Linien die Kombinationen sind mit $1\,S_2$ relativ weniger absorbiert werden. Bei größerer Dichte muß also die Besetzung von $1\,S_2$ relativ zu den anderen $1\,S$-Niveaus abnehmen. Das ist nun aber durchaus verständlich. Es ist eine Folge der Lage der $1\,S$-Niveaus. Die Energieunterschiede zwischen $1\,S_3$, $1\,S_4$ und $1\,S_5$ sind klein: 0,04 und 0,05 Volt. Das $1\,S_2$-Niveau liegt aber 0,23 Volt höher. Durch Stöße mit unangeregten Atomen können also Übergänge zwischen den $1\,S_3$-, $1\,S_4$- und $1\,S_5$-Niveaus stattfinden. Das $1\,S_2$-Niveau kann durch Stöße wohl

in ein $1\,S_3$-, $1\,S_4$- oder $1\,S_5$-Niveau übergeführt werden, kann aber nicht aus diesen Niveaus entstehen, da die Energie der Wärmebewegung hierfür nicht ausreicht. Bei höherer Dichte, wo die Anzahl der Stöße zunimmt, wird also die Besetzung des $1\,S_2$-Niveaus relativ zu den anderen $1\,S$-Niveaus abnehmen. Kopfermann und Ladenburg[1]) haben die Besetzung von $1\,S_3$, $1\,S_4$ und $1\,S_5$ gemessen. Sie schätzen die Besetzung von $1\,S_2$ auf ungefähr $^1/_5$ derjenigen von $1\,S_5$. Die Besetzung des $1\,S_5$-Niveaus maßen sie als Funktion des Druckes; sie nahm mit zunehmendem Druck ab. Wir finden hier, daß das $1\,S_2$-Niveau mit zunehmendem Druck schneller abnimmt.

4. Wir kommen jetzt auf die Besetzung von $2\,p_1$, relativ zu den anderen $2\,p$-Niveaus. Von $2\,p_1$ gehen nur zwei Linien aus: $\lambda = 5400$ $(1\,S_4 - 2\,p_1)$ und $\lambda = 5852$ $(1\,S_2 - 2\,p_1)$. Die Intensität der Linie $\lambda = 5400$ ist nur 2% der Linie $\lambda = 5852$; wir maßen daher die Besetzung des $2\,p_1$-Niveaus an der Linie $\lambda = 5852$. Wie wir aber sahen, kommen mit zunehmender Dichte die Kombinationen mit $1\,S_2$ stärker heraus, so daß die Absorption den Abfall des $2\,p_1$-Niveaus noch verzögert hat.

In Tabelle 3 geben wir noch an, wieviel Prozent von der Energiesumme von $\lambda = 5400$ und 5852 die Energie der Linie $\lambda = 5400$ ist.

Tabelle 3.

	10 mm Durchmesser						40 mm Durchmesser		
Dichte	$^1/_2$	1	3	4,75	7,5	9,65	0,4	1	3
% $1\,S_4$ . . .	2,5	2	1,9	1,57	1,56	1,57	2.6	1,8	1,73

Im Einklang mit Tabelle 2 nimmt mit zunehmender Dichte der Prozentsatz der $1\,S_4$-Kombination ab.

Das $2\,p_{10}$-Niveau maßen wir mittels der einzelnen Linie $\lambda = 7032$. Das ist eine Kombination mit $1\,S_5$. Hier ist also die Absorption auch entgegengesetzt der Zunahme von $2\,p_{10}$ mit zunehmender Dichte.

Es ist also klar, daß Absorption das Verhalten der äußersten $2\,p$-Niveaus nicht erklären kann, da die Absorption den Effekt noch verkleinert hat.

Wir möchten das Verhalten der äußersten $2\,p$-Niveaus der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen zuschreiben, und zwar aus zwei Gründen.

a) Der Effekt, den wir hier erklären müssen, ist eine Funktion des Produktes von Dichte und Rohrdurchmesser. Nun ist gemäß den Ähnlichkeitsgesetzen von Holm[2]) der Gradient für die mittlere freie Weg-

[1]) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 26, 1928.

[2]) R. Holm, Phys. ZS. **15**, 289, 1914; **17**, 402, 1916; Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **3**, 159, 1923.

länge eine Funktion von Druck × Durchmesser. Es kommt hier nicht auf den Druck, sondern auf die Dichte an. Güntherschulze[1]) hat immer Temperaturkorrektionen dafür angebracht. Für mehratomige Gase findet er:

$$\text{Gradient} = \frac{C \cdot D^{2/3}}{r^{1/3}}$$

(D = Dichte) und für einatomige Gase:

$$\text{Gradient} = \frac{C}{r\left(1 + a\frac{i}{r}\right)}.$$

In Neon ist also der Gradient pro mittlere Weglänge proportional

$$\frac{1}{r D\left(1 + a\frac{i}{r}\right)}\,^{2}).$$

Abgesehen von der kleinen Stromabhängigkeit ($a = 0{,}01$ für i in mA und r in mm) ist also der Weglängengradient eine Funktion des Produktes von Durchmesser und Dichte, die mit zunehmendem Produkt abnimmt. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist also auch eine Funktion von $D \cdot d$, während das Maximum mit zunehmendem Produkt nach kleineren Geschwindigkeiten wandert.

b) Die Lage der äußersten 2 p-Niveaus ist eine besondere. Die 2 p_2- bis 2 p_9-Niveaus liegen nämlich alle innerhalb 0,19 Volt, während das 2 p_1-Niveau 0,21 Volt höher und das 2 p_{10}-Niveau 0,17 Volt tiefer liegt. Die 2 p_1- und 2 p_{10}-Niveaus liegen also von den anderen 2 p-Niveaus isoliert.

Es liegt also auf der Hand, anzunehmen, daß die Geschwindigkeitsverteilung der anregenden Elektronen, die zufolge der Ähnlichkeitsgesetze eine Funktion von $D \cdot d$ ist, die Ursache der Variation der Besetzung der äußeren 2 p-Niveaus als Funktion von $D \cdot d$ ist.

Bei kleinerem Produkt von $D \cdot d$ verschiebt sich das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung nach größeren Geschwindigkeiten und kommen die höheren Niveaus also in eine günstigere Lage. Da die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen klein ist, haben wir es hauptsächlich mit dem Anfang der Anregungskurven zu tun. Diese sind für Neon von Hanle[3]) gemessen worden. Die Kurven sind nicht mit obiger Auffassung im Widerspruch. Doch glaubt Hanle, das Abnehmen der gelben Linie

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927; **42**, 763, 1927.

[2]) Dies ist natürlich ein mittlerer Gradient; weil die Säule laufende Schichten hat, ist der Gradient in einem Punkte auch noch eine periodische Funktion der Zeit.

[3]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **65**, 512, 1930.

bei größerem Druck einer Wirkung von Stößen zuschreiben zu müssen, wobei das $2\,p_1$-Niveau in andere $2\,p$-Niveaus übergeführt wird. Diese Annahme kann aber unsere Versuche nicht erklären, weil man in solchem Falle eine Funktion vom Druck und nicht eine von Dichte × Durchmesser erwarten müßte.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß Übergänge zwischen den $2\,p$-Niveaus durch Stöße stattfinden, aber diese Übergänge können für das Verhalten der äußersten $2\,p$-Niveaus nicht verantwortlich gemacht werden.

5. Nun gibt es noch einen Einwand gegen die Ansicht, daß die geänderte Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen die geänderte Energieverteilung über die $2\,p$-Zustände erklären kann, nämlich die Tatsache, daß außer der direkten Anregung auch Anregung aus den $1\,S$-Niveaus stattfindet[1]). Diese Anregung spielt unzweifelhaft eine Rolle, da sonst, wie Dorgelo[2]) berechnete, der Nutzeffekt der Neonsäule nicht größer sein könnte als 1,23 S. K. pro Watt (diese Zahl ist nur wenig von Stromstärke, Druck und Durchmesser abhängig). Wie bekannt, ist in vielen Fällen eine größere Lichtstärke pro Watt gefunden. Aus der gemessenen Lichtstärke unserer Röhren schätzen wir, daß die Anregungen aus dem Grundniveau und aus den $1\,S$-Niveaus ungefähr gleich stark sind.

Ist nun auch die kombinierte Anregung aus den $1\,S$-Niveaus und dem Grundniveau eine Funktion von Dichte × Durchmesser? Die Anregung aus den $1\,S$-Niveaus ist natürlich wieder durch die Verteilung der Elektronengeschwindigkeit bestimmt. Wir müssen also noch die Frage beantworten, ob auch das Verhältnis der beiden Anregungen nur eine Funktion von v ist (v = Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen). Es kommt also darauf an, ob auch die Zahl der $1\,S$-Zustände relativ zu der Zahl der Atome im Grundzustand allein durch v bestimmt ist.

Wir wollen die Konzentration der $1\,S$-Zustände auf folgende Weise schätzen. Zur Vereinfachung betrachten wir nur ein einziges $1\,S$- und ein einziges $2\,p$-Niveau. Die Konzentration C_s der $1\,S$-Zustände wird dadurch bestimmt, daß in der Zeiteinheit ebenso viele $1\,S$-Zustände gebildet wie vernichtet werden. Für das $1\,S$-Niveau können wir dann schreiben:

$$B(v)\,ip^2 + FC_p + L(v)\,C_p ip + MC_p p = A(d \cdot D)\,C_s + A_1 C_s p + G(v)\,C_s ip + H(v)\,C_s ip. \quad (1)$$

---

[1]) Hierauf machte mich Herr M. J. Druyvesteyn aufmerksam, dem ich auch für manche Besprechung herzlich danke.

[2]) H. B. Dorgelo, l. c.

In (1) bedeutet:

$B(v)\,ip^2$ Anregung des 1 S-Zustandes aus dem Grundniveau[1]);

FC_p Anregung aus dem 2 p-Niveau durch Strahlung;

$L(v)\,C_p\,ip$ Anregung aus dem 2 p-Niveau durch Stöße mit Elektronen;

$MC_p\,p$ Anregung aus dem 2 p-Niveau durch Stöße mit Atomen;

$A(d\cdot D)\,C_s$ Vernichtung des 1 S-Zustandes durch Diffusion nach der Wand + Vernichtung durch Strahlung nach dem Grundzustand;

$A_1C_s\,p$ Vernichtung des 1 S-Zustandes durch Stöße mit Atomen;

$G(v)\,C_s\,ip$ Übergang von 1 S nach 2 p durch Stöße mit Elektronen;

$H(v)\,C_s\,ip$ Übergang von 1 S nach dem Grundzustand durch Stöße mit Elektronen (siehe Fig. 5).

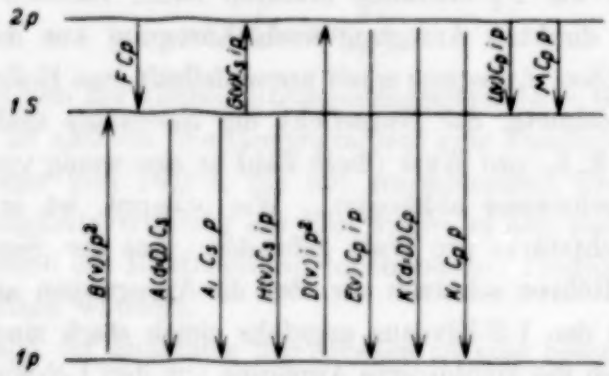


Fig. 5.

Für das 2 p-Niveau gilt:

$$G(v)\,C_s\,ip + D(v)\,ip^2 = FC_p + E(v)C_p\,ip + K(d\cdot D)C_p + K_1C_p\,p + L(v)C_p\,ip + MC_p\,p, \quad (2)$$

wo:

$D(v)\,ip^2$ Anregung des 2 p-Niveaus aus dem Grundniveau;

$E(v)\,C_p\,ip$ Übergang des 2 p-Niveaus nach dem Grundzustand durch Stöße mit Elektronen;

$K(d\cdot D)\,C_p$ Vernichtung des 2 p-Zustandes durch Diffusion nach der Wand + Vernichtung durch Strahlung nach dem Grundzustand;

$K_1C_p\,p$ Übergang des 2 p-Zustandes nach dem Grundzustand durch Stöße mit Atomen.

Gleichung (1) und (2) können wir nach C_s auflösen. Wir finden:

$$C_s = \frac{RDip^2 + VBip^2}{Qv - RGip}, \quad (3)$$

[1]) Die Stoßzahl ist proportional p^2, G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.

wenn wir setzen:

$$R = Lip + Mp + F,$$
$$Q = A + A_1 p + Gip + Hip,$$
$$V = F + K + K_1 p + Mp + Eip + Lip.$$

Für große i strebt C_s einer Sättigung zu. Nehmen wir nur die Terme mit i^2, so finden wir

$$C_s \text{ (Sättigung)} = \frac{DL + B(E+L)}{(G+H)(E+L) - GL} p.$$

Im Falle der Sättigung ist also die relative Konzentration der 1 S-Zustände nur eine Funktion der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen $\left(\text{für } L = 0 \text{ wird } C_s \text{ (Sättigung)} = \frac{Bp}{G+H}\right)$.

Kopfermann und Ladenburg[1]) haben die Konzentration der $1\,S_3$-, $1\,S_4$- und $1\,S_5$-Zustände als Funktion der Stromstärke in einem 10 mm weiten Rohr gemessen. Bei 30 mA ist die Sättigung praktisch erreicht. In unserem 10 mm-Rohr haben wir somit im Gebiet der Sättigung gemessen und in den anderen Rohren wahrscheinlich auch.

Wenn also obenstehende Vereinfachung zulässig ist, so war in unseren Röhren die relative Konzentration der 1 S-Zustände nur eine Funktion von v und also nur von $d \cdot D$ und es ist begreiflich, daß die relative Besetzung der 2 p-Niveaus auch nur eine Funktion von Dichte $\times$ Durchmesser ist.

Bei kleineren und größeren Stromstärken müssen wir aber Abweichungen erwarten. Bei kleineren Stromstärken, weil dann die Sättigung der 1 S-Zustände noch nicht eingetreten ist, und bei höheren Stromstärken, weil dann das Abnehmen des mittleren Weglängengradienten eine Rolle spielen kann.

Herrn W. F. van Peype möchte ich für seine Hilfe bei den Messungen herzlich danken.

Eindhoven, August 1931.

[1]) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, l. c. S. 35.

Der Zeemaneffekt von Quadrupollinien bei den Alkalien.

Von **E. Segrè** [1]) und **C. J. Bakker** in Amsterdam.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1931.)

Die vorliegende Arbeit enthält eine eingehende Untersuchung der ersten $^2S - {}^2D$-Kombinationen von Na und K im Magnetfeld. Die Rubinowiczsche Theorie der Quadrupolstrahlung ist daran bestätigt. Der magnetische Umwandlungseffekt bei Quadrupollinien ist untersucht worden.

1. Seit langem sind Beispiele von Spektrallinien, die nicht den gewöhnlichen Auswahlregeln gehorchen, bekannt: man nennt sie „Verbotene Linien" und hat oftmals die Ursachen ihres Auftretens untersucht[2]).

Im allgemeinen kann man sie in zwei Typen klassifizieren: Linien, deren Auftreten von der Wirkung einer äußeren Störung auf das Atom verursacht wird, und Linien, die von einem ungestörten Atom herrühren. Zum ersten Typus gehören die nach der J-Auswahlregel ausgeschlossenen Linien, die im starken, äußeren magnetischen Felde auftreten, und daneben die von vielen Autoren bei Untersuchungen über Starkeffekt beobachteten verbotenen Linien. Im letzten Falle wird die Durchbrechung der Auswahlregel von dem elektrischen Felde bewirkt.

Zum zweiten Typus gehören, unter anderem, die Hg-Linie 2270, die der Kombination $^1S_0 - {}^3P_2$ entspricht[3]), die grüne Nordlichtlinie 5577, die, wie bekannt, als ein Übergang $2\,p\,{}^1S_0 - 2\,p\,{}^1D_2$ im Bogenspektrum des Sauerstoffs gedeutet ist[4]) und die $^2S - {}^2D$-Kombinationen in den Alkalien, die in Absorption beobachtet worden sind[5]). Die Hg-Linie scheint von der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernmoment herzurühren[6]). Die anderen sind der Quadrupolstrahlung zuzuschreiben.

Bekanntlich hat man auch in elektrischen Entladungen oftmals verbotene Übergänge beobachtet. In diesen Fällen ist es aber nicht immer von vornherein klar, ob es sich um elektrisch erzwungene Dipolstrahlung oder Quadrupolstrahlung handelt. Denn auch in Abwesenheit starker äußerer elektrischer Felder können die Felder der benachbarten Ionen und Elektronen die Durchbrechung der Auswahlregel verursachen.

---

[1]) Istituto Fisico della R. Università Roma.
[2]) W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIII.
[3]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 294, 1927.
[4]) J. C. Mc Lennan, ebenda **120**, 327, 1928.
[5]) S. Datta, ebenda **101**, 539, 1922.
[6]) L. D. Huff u. W. V. Houston, Phys. Rev. **36**, 842, 1930.

Die beste Methode, um die Ursache des Auftretens einer verbotenen Linie zu entdecken, ist die Untersuchung des Zeemaneffektes. Und zwar sind die Polarisations- und Auswahlregeln ganz verschieden bei Quadrupolstrahlung, bei gewöhnlicher Dipolstrahlung und bei erzwungener Dipolstrahlung, d. h. bei Dipolstrahlung, die von Störungen von äußeren elektrischen Feldern hervorgerufen wird. Ein magnetisches Feld kann nur die J-Auswahlregel durchbrechen lassen und wirkt, in dieser Hinsicht, wie die Kopplung zwischen J und Kernmoment: es ist jedenfalls zu bemerken, daß die letztgenannten Wirkungen hier und im folgenden nicht in Betracht kommen.

Die Theorie des Zeemaneffektes von Quadrupolstrahlung ist von Rubinowicz[1]) sehr vollkommen behandelt worden und hat schon dazu gedient, den Charakter der Strahlung bei der Nordlichtlinie[2]) und bei einer $^2S - {}^2D$-Kombination des K zu entscheiden[3]). Jedenfalls fehlte bis jetzt eine vollkommene experimentelle Bestätigung der Rubinowiczschen Theorie, die z. B. das Auftreten der Komponenten mit $\Delta m = 0$ nur bei schräger Beobachtung voraussagt.

Zweck dieser Arbeit ist eine eingehende Untersuchung des Zeemaneffektes der ersten $^2S - {}^2D$-Kombination des K und Na, was eine vollkommene Bestätigung der Rubinowiczschen Theorie gestattet, und manche neue Einzelheiten über die Zwischenfälle zwischen Zeeman- und Paschen-Backeffekt bei Quadrupolstrahlung liefert.

2. *Experimentelles.* Alle unsere Beobachtungen sind in Absorption gemacht worden. Das Na wurde in zweiter Ordnung, das K in dritter Ordnung des großen Rowlandschen Gitters des Amsterdamer Instituts aufgenommen. Das Gitter war in einer Eagleschen Aufstellung. Die Dispersion beträgt in zweiter Ordnung ungefähr 1,2 Å/mm, in dritter Ordnung 0,8 Å/mm.

Das magnetische Feld wurde mit dem großen, wassergekühlten, Weissschen Magneten (geliefert von der Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich) des Instituts erhalten. Wir benutzten die zylindrischen Polschuhe des Magneten mit einem Durchmesser von 18,5 cm, was auch bei den größten Entfernungen derselben (10 cm) ein vollkommen homogenes Feld im ganzen Absorptionsrohr bewahrte. Die Feldstärken, die wir benutzt haben, liegen zwischen 17800 und 7500 G, was Poldistanzen zwischen 1,2 und 10 cm entspricht. Die Feldstärke wurde mit Hilfe des inversen Zeemaneffektes

[1]) A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **61**, 338, 1930.
[2]) J. Frerichs u. S. Campbell, Phys. Rev. **36**, 1460, 1930.
[3]) E. Segrè, ZS. f. Phys. **66**, 827, 1930.

des zweiten Hauptseriendubletts des Na und des dritten Hauptseriendubletts des K bestimmt. Eine Berücksichtigung des Paschen Backeffektes dieser Dubletten hat sich als überflüssig gezeigt.

Als Lichtquelle diente ein lichtstarker Kohlenbogen. In den uns interessierenden Spektralgebieten, d. h. um 4642 Å für K und 3427 Å für Na ist das Kontinuum eines solchen Bogens fast nicht von Banden überlagert.

Das Absorptionsgefäß war ein in der Mitte elektrisch geheiztes Rohr aus Pyrexglas mit eingekitteten Glas- oder Quarzfenstern, in derselben Weise, wie es schon von einem von uns verwendet worden ist. Da die verbotenen Alkalilinien sehr schwach sind [größenordnungsmäßig eine Million mal schwächer als das erste Hauptseriendublett [1])], war es notwendig, daß das Licht des Bogens das Rohr in der Längsrichtung durchsetzte, um eine genügend dicke absorbierende Dampfdicke zu erhalten. Bei der longitudinalen und schrägen Beobachtung haben wir dazu zwei Totalreflexionsprismen hinzugefügt. Fig. 1 gibt ein Schema der Anordnung für die schräge Beobachtung. Das Alkalimetall wurde in die Mitte des Rohres gebracht und nach Evakuierung Wasserstoff bis 15 cm Druck hinzugefügt, um zu schnelles Destillieren des Alkalidampfes zu verhindern. Um die Absorption der verbotenen K-Linien zu beobachten, wurde reines K-Metall ins Rohr gebracht, dagegen wurde für die verbotene Na-Linie eine flüssige Na-K-Legierung benutzt. Im Spektralgebiet der verbotenen Na Linie liegen nämlich starke Absorptionsbanden des Na_2-Moleküls, die dieselbe Intensität haben wie die verbotene Linie und die deshalb die Beobachtung der verbotenen Linie beträchtlich erschweren. Bei der Ver-

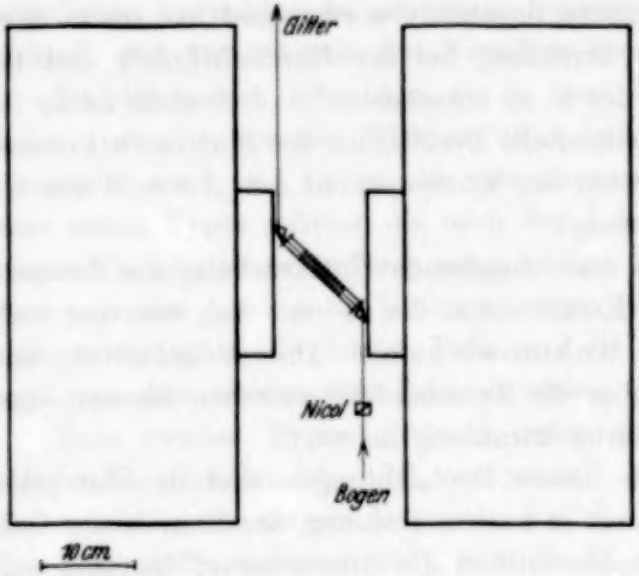


Fig. 1.

[1]) A. F. Stevenson, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 591, 1930; W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **57**, 387, 1929.

wendung einer Na-K-Legierung sind prozentual weniger Na_2-Moleküle im Dampf anwesend und deshalb wird die Intensität der Banden gegenüber der der Linie geschwächt. Wir vermuten nämlich, daß die Anwesenheit von Na-K-Molekülen, die nicht so starke Absorptionsbanden in unserem Spektralgebiet haben, nach bekannten Prinzipien des chemischen Gleichgewichts, die Konzentration der Na Atome vermehrt.

Die parallel (π) und senkrecht (σ) zum magnetischen Felde polarisierten Zeemankomponenten wurden durch Einfügen eines Nicols in das Strahlenbündel getrennt. Bei unserer Anordnung hat die Totalreflexion in den Prismen keinen Einfluß auf die Polarisation.

Fig. 2 zeigt Vergrößerungen (Verhältnis 6 : 1) einiger unserer Originalaufnahmen, und zwar entsprechen Fig. 2a, 2b und 2c bzw. den Photogrammen der Fig. 3, 9a und 9b.

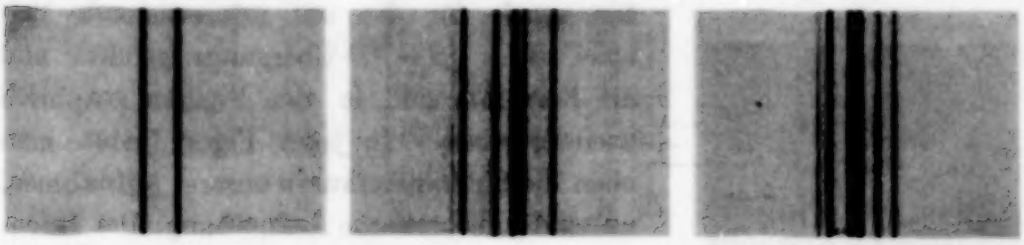


Fig. 2.

Alle unsere Aufnahmen sind mit Hilfe eines Zeissschen Photometers mit einem Vergrößerungsverhältnis 26 : 1 photometriert worden[1]).

Wir haben die Wellenlänge der ersten $^2S - {}^2D$-Kombinationen von K durch Vergleich mit Eisennormalen gemessen. Es wird

$$4\,{}^2S_{1/2} - 4\,{}^2D_{5/2} \quad \lambda = 4642{,}27 \pm 0{,}02\,\text{Å}$$

und

$$4\,{}^2S_{1/2} - 4\,{}^2D_{3/2} \quad \lambda = 4641{,}77 \pm 0{,}02\,\text{Å}$$

mit einer Dublettaufspaltung $\Delta\nu = 2{,}325 \pm 0{,}015\ \text{cm}^{-1}$. Die Ergebnisse unserer Messungen weichen ein wenig von denen von Datta[2]) ab. Fig. 3 zeigt eine Photometrierung des feldlosen Dubletts.

3. Um unsere experimentellen Ergebnisse zu erläutern, geben wir hier eine kurze Zusammenfassung der Resultate der Theorie über den Zeemaneffekt von verbotenen Linien.

---

[1]) Herrn J. van der Zwaal, Chef des technischen Dienstes, möchten wir für technische Hilfe herzlich danken.

[2]) l. c.

Nach Rubinowicz hat man für Quadrupolstrahlung folgende Polarisations- und Auswahlregeln:

Übergang von m nach	Polarisation		
	$\alpha = \pi/2$	$\alpha = \pi/4$	$\alpha = 0$
$m - 2$	σ	l. ell.	—
$m + 2$	σ	r. ell.	—
$m - 1$	π	σ	l. z.
$m + 1$	π	σ	r. z.
m	—	π	—

In dieser Tabelle bezeichnet α den Winkel zwischen Feld und Beobachtungsrichtung.

Eine genaue Rechnung der Intensitäten der einzelnen Komponenten kann an Hand der Rubinowiczschen Formeln leicht ausgeführt werden. Sie wurde für das uns interessierende Beispiel eines $^2S - {}^2D$-Übergangs geführt und die Resultate sind in den Figuren graphisch wiedergegeben. In jeder Figur findet man oben die Photometerkurve unserer Aufnahmen, unten die theoretische Aufspaltung. Der Intensitätsmaßstab ist willkürlich, aber derselbe für alle Figuren. Am unteren Rande findet man die Maßstriche für 0,1 Å bzw. 1 cm^{-1}. Die $^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}$-Linie befindet sich in allen Figuren links, die $^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2}$-Linie rechts.

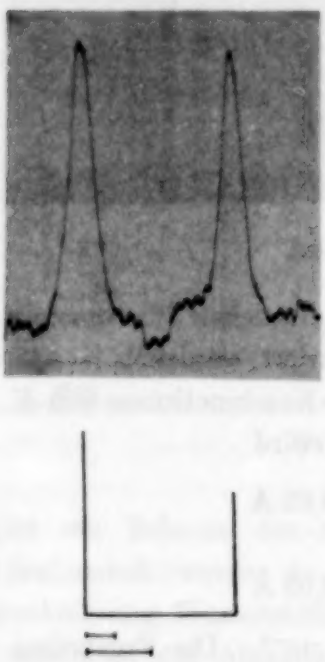


Fig. 3.

Für transversale Beobachtung ($\alpha = \pi/2$) sind die Zeemantypen:

$$^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2} \quad \frac{(4)\ (8)\ 10\ 14}{5}$$

und

$$^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2} \quad \frac{(1)\ (7)\ 11}{5}.$$

Die π-Komponenten sind üblicherweise eingeklammert. Die anderen sind σ-Komponenten.

Fig. 4a gibt die σ-Komponenten bei $\alpha = \pi/2$ und H = 7500 G, Fig. 4b die π-Komponenten bei $\alpha = \pi/2$ und $H = 7500$ G wieder.

Für schräge Beobachtung ($\alpha = \pi/4$) sind die Typen

$$^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2} \quad \frac{(2)\ 4\ 8\ 10\ 14}{5} \quad \text{und} \quad {}^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2} \quad \frac{1\ (3)\ 7\ 11}{5}.$$

Die kursiv gedruckten Komponenten sind elliptisch polarisiert mit einem Achsenverhältnis $\sqrt{2}:1$ zwischen der σ- und der π-Achse.

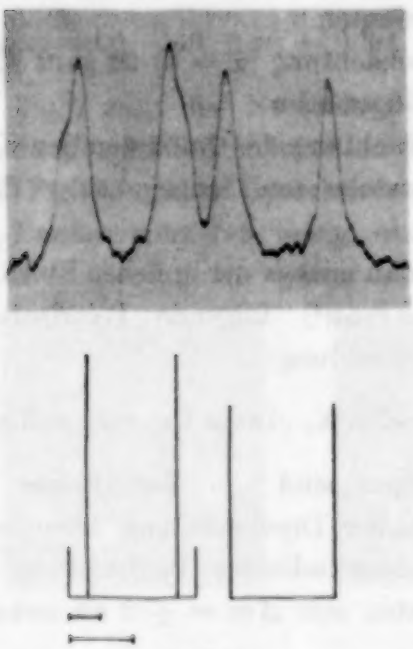


Fig. 4a.

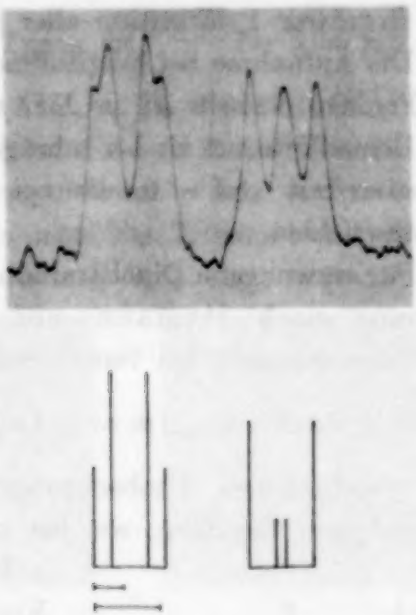


Fig. 4b.

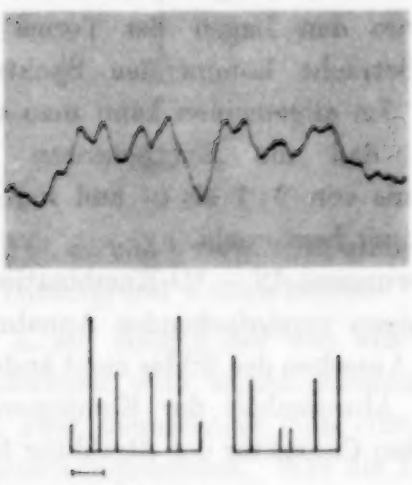


Fig. 5a.

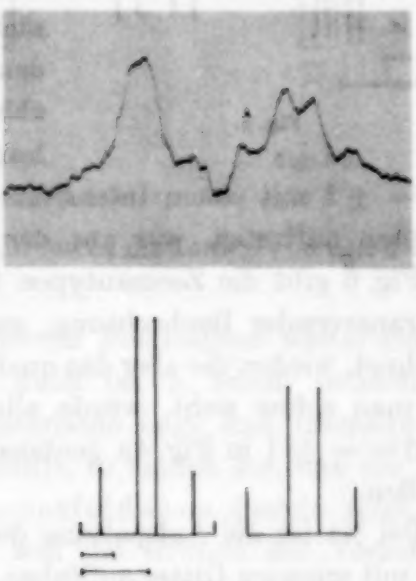


Fig. 5b.

Fig. 5a gibt die σ-Komponenten bei $\alpha = \pi/4$ und $H = 7500$ G, Fig. 5b die π-Komponenten bei $\alpha = \pi/4$ und $H = 7500$ G wieder.

Für longitudinale Beobachtung ($\alpha = 0$) hat man die Typen:

$$^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}\ \frac{4\ 8}{5} \quad \text{und} \quad {}^2S_{1/2} - D_{3/2}\ \frac{1\ 7}{5}$$

mit zirkularer Polarisation aller Komponenten.

Die Aufnahme bei longitudinaler Beobachtung ($\alpha = 0$) ist ganz gleich der Fig. 4b, deshalb ist sie hier nicht eingetragen.

Bemerkenswert ist bei schräger Beobachtung das Auftreten der Komponenten mit $\Delta m = 0$, die bei transversaler und longitudinaler Beobachtung fehlen.

Für erzwungene Dipolstrahlung hat man mittels der üblichen Störungsrechnung nach Ittmann und Brinkman[1]) folgende Polarisations- und Auswahlregeln bei transversaler Beobachtung:

$\Delta m = \pm 2$ σ-Komp., $\Delta m = \pm 1$ σ- und π-Komp., $\Delta m = 0$ σ- und π-Komp.

Bei verschiedenen Beobachtungsrichtungen sind die Verhältnisse der Zeemantypen dieselben, wie bei gewöhnlicher Dipolstrahlung, also treten z. B. bei longitudinaler Beobachtung die Komponenten mit $\Delta m = \pm 2$ als zirkular auf usw.

Fig. 6.

Eine allgemeine Berechnung der Intensitäten ist hier unmöglich, da sie hauptsächlich von den Lagen der Terme bei dem in Betracht kommenden Spektrum abhängen. Im allgemeinen kann man aber bemerken, daß die Komponenten mit $\Delta m = \pm 1$ mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 1 als σ- und π-Komponenten auftreten, was aus der Rechnung hervorgeht.

Fig. 6 gibt die Zeemantypen für erzwungene $^2S - {}^2D$-Kombinationen bei transversaler Beobachtung, unter einigen vereinfachenden Annahmen berechnet, wieder, die aber das qualitative Aussehen des Bildes nicht ändern. Wie man sofort sieht, würde allein die Abwesenheit der Komponenten mit $\Delta m = \pm 1$ in Fig. 4a genügen, um den Charakter der Strahlung festzustellen.

Bei Na ist die Aufspaltung der feldlosen ^2D-Niveaus sehr klein[2]) und nicht mit unserem Gitter auflösbar, deshalb hat man bei den $^2S - {}^2D$-Kombinationen einen vollkommenen Paschen-Backeffekt zu erwarten. Die

[1]) G. P. Ittmann u. H. C. Brinkman, Die Naturwissensch. **19**, 292, 1931.
[2]) A. Ferchmin u. S. Frisch, ZS. f. Phys. **53**, 326, 1929.

Auswahlregeln für Quadrupolstrahlung im Paschen-Backeffekt lauten bei transversaler Beobachtung:

$$\Delta m_l = \pm 2 \quad \sigma\text{-Komp.}, \quad \Delta m_l = \pm 1 \quad \pi\text{-Komp.},$$

vorausgesetzt, daß $\Delta m_s = 0$ ist. Der Typus ist $\frac{(1)\ 2}{1}$ für $\alpha = \pi/2$.

Fig. 7 zeigt die Na-Linie $3\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_{3/2,\,5/2}$ $\lambda = 3427$ Å ohne Feld. Fig. 8a gibt die σ-Komponenten dieser Linie bei $\alpha = \pi/2$ und $H = 16100$ G und Fig. 8b die entsprechenden π-Komponenten. Das Auftreten der Na_2-Banden stört ein wenig, aber wenn man Fig. 7, die ohne Feld gilt,

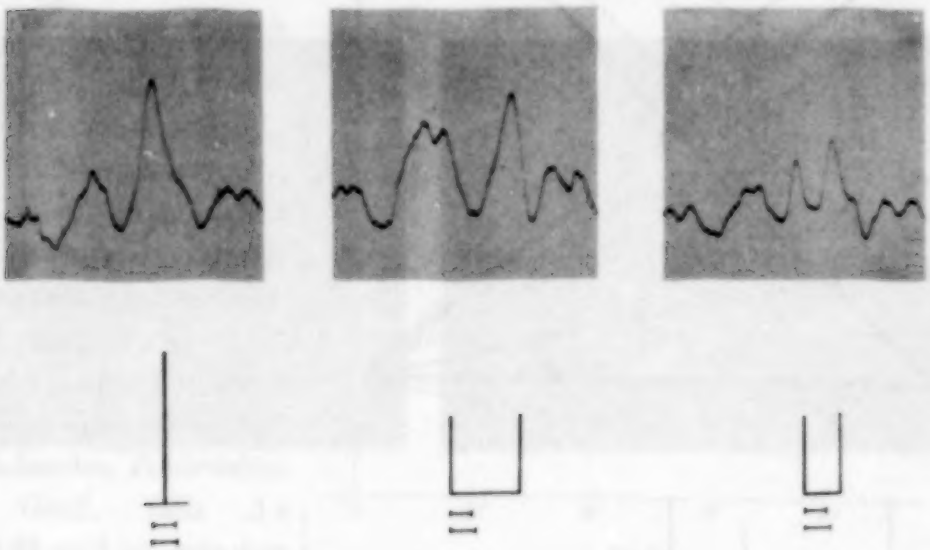


Fig. 7.

Fig. 8a.

Fig. 8b.

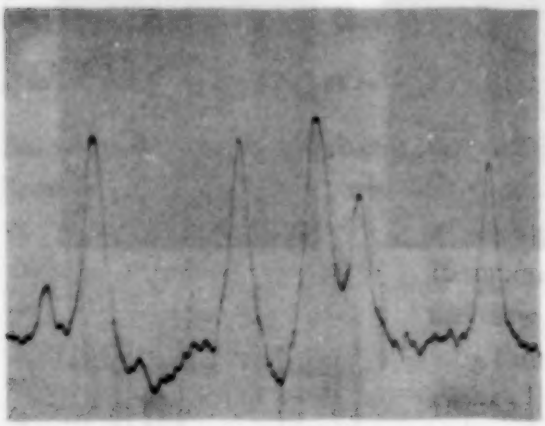
mit Fig. 8a und b vergleicht, kann man sehr leicht die Linien von den Banden im Hintergrund unterscheiden.

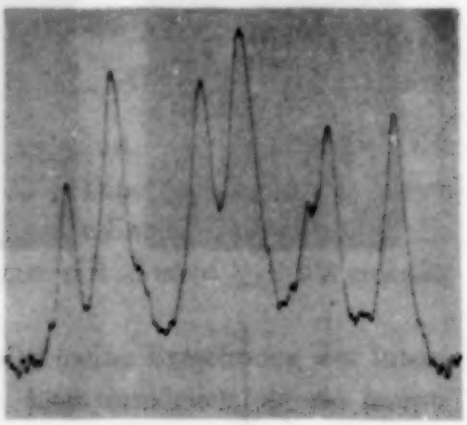
4. Bei einigen der von uns verwendeten Feldstärken waren die Abweichungen vom reinen Zeemaneffekt auch bei K schon beträchtlich, und zwar beobachtete man eine asymmetrische Lage und Intensität der Zeemankomponenten. Was die Lage betrifft, so fanden wir, daß das „verkehrte" $4\,^2D$-Dublett den Voigt-Sommerfeldschen Regeln folgt, was uns bemerkenswert scheint, besonders weil die Gründe der Verkehrung bis jetzt nicht klar sind. Wieweit wir das bestätigt haben, kann man aus der folgenden Tabelle ersehen, die die Abstände der magnetischen Niveaus von den feldlosen Niveaus in normalen Aufspaltungseinheiten σ bei einem Feld von 17800 G gibt. Die berechneten Werte sind mit den Voigt-Sommer-

feld-Formeln[1]) berechnet worden. Die Genauigkeit der Messung ist ungefähr diejenige einer Einheit an letzter Stelle.

m		$^5/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$	$-^1/_2$	$-^3/_2$	$-^5/_2$
$^2D_{5/2}$	berechnet . .	3,00	1,75	0,52	— 0,67	— 1,85	— 3,00
	beobachtet .	3,00	1,74	0,52	— 0,67	— 1,86	— 3,00
$^2D_{3/2}$	berechnet . .		1,25	0,48	— 0,33	— 1,15	
	beobachtet .		1,27	[2])	— 0,34	— 1,17	

Was die Intensitäten betrifft, so kann man leicht ihren Verlauf qualitativ voraussagen, wenn man die Zuordnungen der Terme in schwachem





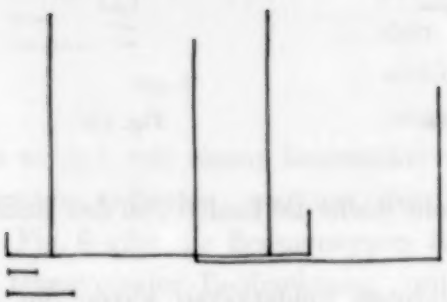


Fig. 9a.

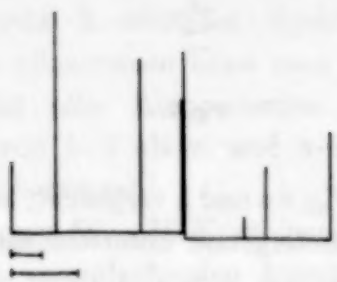


Fig. 9b.

und starkem Feld, und die Auswahlregeln beim Paschen-Backeffekt berücksichtigt. Eine nähere Rechnung wurde von E. Fermi[3]) ausgeführt und mit ihrer Hilfe ist Fig. 9a und 9b gezeichnet worden. Sie stellt die

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **8**, 257, 1922.

[2]) Die Lage dieses Terms konnte nicht genau festgestellt werden, weil die einzige Linie, die aus ihm entsteht, sich bei dieser Feldstärke einer anderen überlagerte (vgl. Fig. 9b).

[3]) Nach freundlicher persönlicher Mitteilung.

magnetische Aufspaltung in einem Feld von 17800 G dar. (Fig. 9a die σ-Komponenten, Fig. 9b die π-Komponenten.)

Eine Übersicht über den Verlauf des ganzen Umwandlungseffektes ist durch Fig. 10 gegeben, die nach einer von Darwin[1]) stammenden Weise gezeichnet ist. Als Abszissen sind die Werte von $\frac{\eta}{\eta+1}$, als Ordinaten diejenigen von $\frac{\nu}{\eta+1}$ eingetragen, wo $\eta = \frac{\sigma}{{}^1/_5 \Delta\nu}$ und ν gleich dem Abstand der vom Multiplettschwerpunkt aus, in Einheiten ${}^1/_5 \Delta\nu$, gemessenen magnetischen Verschiebung ist. Dabei bezeichnet $\Delta\nu$ die Differenz ${}^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$. Am oberen Rande der Figur findet man die entsprechenden Feldstärken in Gauß, falls $\Delta\nu = 2{,}32\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist, was dem Fall von K entspricht.

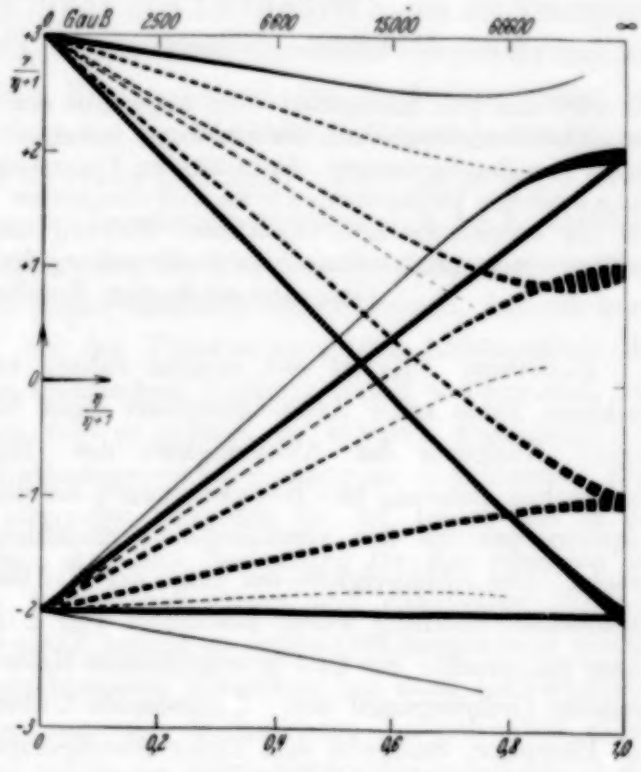


Fig 10.

Die ausgezogenen Linien sind die σ-Komponenten, die punktierten die π-Komponenten. Die Dicke der Linien zeigt den ungefähren Verlauf der Intensitäten.

Herrn Prof. Dr. Zeeman sind wir für vielfache Ratschläge und dauerndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Amsterdam, Phys. Institut „Physica" der Universität, Sept. 1931.

---

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 1, 1927; K. Darwin, ebenda **118**, 264, 1928.

Die Abhängigkeit des K-Spektrums des Schwefels von der chemischen Bindung bei Anregung mit Röntgenstrahlen.

Von **A. Faessler** in Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. September 1931.)

Es wird das mit Röntgenstrahlen angeregte $K\alpha$-Spektrum des Schwefels in verschiedenen chemischen Verbindungen untersucht. Es wird gezeigt, daß eine Reihe von Erscheinungen, die in älteren Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Emissionsspektrum und chemischer Bindung festgestellt wurden, auf die thermische und elektrische Wirkung der Kathodenstrahlen zurückgeführt werden muß, während die Untersuchung des „Sekundärstrahlspektrums" klare und eindeutige Resultate ergibt.

Einleitung. Es ist seit einigen Jahren bekannt, daß die Röntgenspektren keine reine Atomeigenschaft eines Elementes darstellen. Den ersten Nachweis der Abhängigkeit des Röntgenspektrums von der chemischen Bindung hat Bergengren[1]) bei der Untersuchung der K-Absorptionsspektren der verschiedenen Modifikationen des Phosphors erbracht. Die Abhängigkeit der Lage der K-Absorptionsbandkante von der chemischen Bindung wurde besonders von Lindh[2]) und Stelling[3]) genauer untersucht. Sie tritt in erheblichem Maße nur bei den Elementen mit niederer Ordnungszahl auf. Eingehende Untersuchungen sind vor allem am Phosphor, Schwefel und Chlor durchgeführt, wo die Verschiebungen der Kanten bis zu 20 X-E. betragen, also bei der Dispersion der gewöhnlichen Röntgenspektrographen leicht nachweisbar sind. Die Abhängigkeit wird kleiner mit steigender Ordnungszahl des absorbierenden Elementes und ist bis zum Kobalt und Eisen nachgewiesen.

Die Abhängigkeit auch einer Emissionslinie von der chemischen Bindung des emittierenden Atoms nachzuweisen, gelang Lindh und Lundquist[4]) an der $K\beta_1$-Linie der Elemente Phosphor, Schwefel und Chlor. In der Folge wurde dieser Effekt auch bei anderen Elementen und Linien festgestellt. Die genannten Verfasser machten bereits bei ihren ersten Untersuchungen die Wahrnehmung, daß die Wellenlängen der Emissionslinien nicht nur von der chemischen Bindung, sondern auch von dem als Anti-

[1]) J. Bergengren, ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920.
[2]) A. E. Lindh, Dissertation Lund, 1923.
[3]) O. Stelling, Dissertation Lund, 1927.
[4]) A. E. Lindh u. O. Lundquist, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik **18**, Nr. 14, 1924; Nr. 34, 1924.

kathode benutzten Material abhängig sind. Lundquist[1]) hat vor kurzem diese Verhältnisse näher studiert und festgestellt, daß eine Reihe von Verbindungen des Schwefels β-Linien gibt, die, je nachdem Kupfer oder Aluminium als Antikathodenmaterial benutzt wurde, sowohl bezüglich der Wellenlänge als auch vor allem bezüglich der Struktur der Linien stark verschieden waren. Bereits Lindh und Lundquist haben die Vermutung ausgesprochen, daß diese Ergebnisse durch chemische Umwandlungen auf der Antikathode unter dem Bombardement der Kathodenstrahlen beeinflußt sein könnten. Daß sich auf der Antikathode chemische Reaktionen abspielen, ist bekannt und Glocker und Schreiber[2]) ist es sogar durch Debye-Scherrer-Aufnahmen von Substanzen vor und nach der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen gelungen, den Nachweis einer erfolgten chemischen Reaktion zu erbringen. Es schien demnach wahrscheinlich, daß die komplizierten Ergebnisse, die bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Röntgenspektrums von der chemischen Bindung erzielt worden sind, viel einfacheren weichen werden, falls es gelingt, die störende thermische und elektrische Wirkung der Kathodenstrahlenerregung zu eliminieren. Eine Methode, die von diesen störenden Faktoren frei ist, bietet sich in der Sekundärstrahlungsmethode. Auf ihre Bedeutung für das Studium der Zusammenhänge zwischen Emissionsspektrum und chemischer Bindung ist von Lindh und Lundquist[3]) bereits im Jahre 1924 hingewiesen worden und in einer vor kurzem erschienenen Mitteilung hat auch Lundquist[4]) das mit Fluoreszenzstrahlen angeregte K-Spektrum des Schwefels untersucht. Im hiesigen Institut wurde die Sekundärstrahlungsmethode in den letzten Jahren für die Zwecke der quantitativen chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen viel benutzt[5]), da es auch hier von großer Bedeutung ist, die störende Kathodenstrahlerregung zu eliminieren. Im folgenden soll über einige Messungen an den mit Röntgenstrahlen angeregten $K\alpha$-Linien des Schwefels in einer Reihe von chemischen Verbindungen berichtet werden.

Die Schwierigkeit, welche der Sekundärstrahlungsmethode gegenüber der Primärmethode anhaftet, besteht darin, die sekundären Röntgenstrahlen in einer solchen Intensität zu erhalten, daß sich die Belichtungs-

[1]) O. Lundquist, Nature **125**, 925, 1930.
[2]) R. Glocker u. H. Schreiber, Ann. d. Phys. **85**, 1089, 1928.
[3]) l. c.
[4]) O. Lundquist, Kungl. Fysiografiska Sällskapets; J. Lund, Förhandlingar **1**, Nr. 3, 1931.
[5]) Vgl. z. B. G. v. Hevesy, J. Böhm u. A. Faessler, ZS. f. Phys. **63**, 74, 1930; J. T. Calvert, Transactions Faraday Society **26**, 509, 1930.

zeiten in erträglichen Grenzen bewegen. Ist die Sekundärmethode schon im allgemeinen der Primärmethode in bezug auf die Intensität bei Aufwand der gleichen Energie unterlegen, so kommen bei den leichten Elementen, um die es sich hier handelt, noch zwei besondere Faktoren hinzu, welche die Intensitätsverhältnisse ungünstig gestalten.

Der eine nachteilige Faktor besteht in den ungünstigen Anregungsbedingungen in diesem Wellenlängenbereich. In Ermangelung einer geeigneten starken charakteristischen Strahlung ist man gezwungen, mit kontinuierlicher Strahlung anzuregen. Nun absorbiert ein Element aus dem kontinuierlichen Spektrum nur diejenige Strahlung nennenswert, die eben die Frequenz der Absorptionsgrenze erreicht und etwas übertrifft; mit steigender Frequenz nimmt die Absorption und also auch die Anregung stark ab. Da aber im kontinuierlichen Spektrum die Intensität nach langen Wellen hin stark absinkt, so ist auch bei großer Gesamtintensität des Bremsspektrums die tatsächlich anregende Energie nur klein.

Hierzu kommt als zweiter ungünstiger Umstand die geringe Fluoreszenzausbeute im Gebiet der leichten Elemente. Der Bruchteil der absorbierten Quanten, der als charakteristische Strahlung wiedererscheint, wird mit abnehmender Ordnungszahl immer kleiner; er beträgt z. B. für Molybdän-K-Strahlung 0,85, für Ni 0,43, für Ar nur noch 0,07. Die Quantenausbeute ist also gerade bei den Elementen sehr klein, bei denen eine meßbare Abhängigkeit der Emissionsspektren von der chemischen Bindung auftritt. Die größere Empfindlichkeit der photographischen Platte für die langwelligen Strahlen reicht bei weitem nicht aus, diese Nachteile zu kompensieren. Um in erträglichen Zeiten brauchbare Intensitäten der Sekundärstrahlen der leichten Elemente zu erzielen, ist es daher nötig, eine möglichst lichtstarke Sekundärstrahlröhre und eine möglichst leistungsfähige Hochspannungsanlage zu verwenden.

Die Apparatur. Die für die folgende Untersuchung benutzte Sekundärstrahlröhre wurde im hiesigen Institut in Anlehnung an eine von Coster und Druyvesteyn angegebene Röhre konstruiert. Sie ist an anderer Stelle[1]) ausführlich beschrieben worden. Die Leistungsfähigkeit dieser Röhre geht aus folgenden Angaben hervor: unter Verwendung eines Kupferbleches als Sekundärstrahler und einer Antikathode aus Wolfram werden die Cu $K\alpha$-Linien bei einer Spannung von 30 kV und einer Stromstärke von 50 mA in 15 Sekunden mit einer Intensität erhalten, die sich zur bequemen photometrischen Auswertung oder Vermessung im Komparator

[1]) E. Alexander u. A. Faessler, ZS. f. Phys. **68**, 260, 1931.

eignet. Bei derselben Belastung wurden die Schwefel $K\alpha$-Linien bei Verwendung des reinen Elementes als Sekundärstrahler in einer Stunde gut exponiert erhalten.

Die Kühlvorrichtung gewährleistet eine intensive Kühlung der Substanz. Es ist unwahrscheinlich, daß die Temperatur des Sekundärstrahlers sehr wesentlich höher steigt, als die des Kühlwassers. Da der Sekundärstrahler auf dem Potential der Glühkathode liegt, wird die Substanz allein durch Röntgenstrahlen angeregt. Dadurch werden die Substanzen weitgehend geschont, so daß selbst relativ leicht zersetzliche Stoffe, wie Magnesiumsulfid und Schwermetallsulfate einer spektroskopischen Untersuchung unterzogen werden können, ohne Veränderungen zu erleiden. Freilich kommt es auch vor, daß sich eine Substanz unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen zersetzt. Doch können diese Fälle meistens nach Unterbrechung der Exposition und manchmal auch bereits während der Exposition festgestellt werden.

In den meisten Fällen wurden die möglichst mehlfein gepulverten Präparate auf ein aufgerauhtes Aluminiumblech mit Hilfe einer glatten Metallfläche aufgestrichen. Gewisse Verbindungen haben jedoch die Neigung, bei der Belichtung abzuspritzen, was zu stoßweisen Entladungen führt, die einen ruhigen Betrieb der Röhre unmöglich machen. Diese Störung ließ sich dadurch vermeiden, daß wir das Pulver mit Hilfe einer Lösung von ganz wenig Polystyrol in Benzol auf den Strahler aufgetragen haben. Das Benzol verdampft schnell, die Substanz bleibt in einer Schicht von Polystyrol eingebettet zurück und haftet nun fest auf dem Aluminiumblech. Der geringe Intensitätsverlust, der durch die Absorption in dem Bindemittel entsteht, ist in den meisten Fällen ohne Belang.

Als Hochspannungsquelle diente ein Wechselstromhochspannungsanordnung, die Siemens-Reiniger-Veifa zu diesem Zwecke gebaut hat. Der hochgespannte Wechselstrom wurde durch vier Glühventile in Graetzscher Schaltung gleichgerichtet. Parallel zur Röntgenröhre waren zwei Kondensatoren von einer Kapazität von insgesamt 0,2 Mikrofarad geschaltet. Die Röhrenspannung betrug in der Regel 30 bis 35 kV, die Stromstärke 50 bis 60 mA. Unter Verwendung einer Wolframantikathode wurden bei dieser Belastung die $K\alpha$-Linien des Schwefels in elementarem Zustand oder in Verbindung mit einem leichten Element, wie erwähnt, in einer Stunde in normaler Intensität erhalten. Jedoch hängt die Intensität in starkem Maße von dem Kation ab. Bei schweren Kationen ist die Absorption im Präparat selbst so groß, daß die Belichtungszeiten sieben und mehr Stunden betragen.

Da dem Verfasser kein Hochvakuumspektrograph zur Verfügung stand, wurde ein gewöhnlicher Siegbahnscher Vakuumspektrograph benutzt. Der Abstand Drehachse—Platte betrug 173,09 mm. Der Spalt war 0,05 mm breit. Als Fenster diente rote Cellophanfolie von 30 μ Dicke. Die Absorption dieser Folie für die S $K\alpha$-Strahlung beträgt über 50%.

Bei der Ausmessung der Linien diente wie bei Lundquist Co $K\alpha_1$ in dritter Ordnung als Referenzlinie. Die Wellenlänge ist nach neueren Messungen, die im Siegbahnschen Laboratorium ausgeführt worden sind, $\lambda = 1785{,}287$. Als Gitter diente ein Kalkspatkristall. In der ersten Ordnung wurde mit dem Wert $\log 2\,d_1 = 3{,}7823347$ für die Gitterkonstante[1]) gerechnet, in der dritten Ordnung mit dem Wert $\log 2\,d_2 = 3{,}7823784$.

Zu Beginn der Untersuchung benutzten wir Lauefilme, später ausschließlich Perutzröntgenplatten. Die Aufnahmen wurden in einem Zeissschen Komparator ausgemessen, der bis auf ein Tausendstel Millimeter ablesbar war. Der in den Tabellen angegebene Wert a des Abstandes der zu messenden Linie von der Referenzlinie ist ein Mittelwert aus 5 bis 6 an verschiedenen Stellen der Linien gemessenen Werten.

Versuchsergebnisse. Die $K\alpha_1$-Linie des Schwefels ist nach der kurzwelligen Seite hin etwas verwaschen; wie es scheint, je nach der Verbindung

Tabelle 1.

λ des Schwefel-$K\alpha$-Dubletts für das Element, für Thiosulfat und Rhodankalium.

Emittierende Substanz	Linie	a µm	$\Delta\varphi$	φ	λ
Schwefel	$K\alpha_1$	0,673	6,68′	62° 14,28′	5360,73
	$K\alpha_2$	1,024	10,17	17,77	63,59
Schwefel	$K\alpha_1$	0,679	6,74	14,34	60,78
	$K\alpha_2$	1,024	10,17	17,77	63,59
$Na_2S_2O_3$	S^{VI} $K\alpha_1$	0,401	3,98	11,58	58,51
	S^{VI} $K\alpha_2$ / S^{II} $K\alpha_1$	0,735	7,30	14,90	61,24
	S^{II} $K\alpha_2$	1,066	10,58	18,18	63,93
$Na_2S_2O_3$	S^{VI} $K\alpha_1$	0,393	3,90	11,50	58,45
	S^{VI} $K\alpha_2$ / S^{II} $K\alpha_1$	0,738	7,33	14,93	61,26
	S^{II} $K\alpha_2$	1,066	10,58	18,18	63,93
KCNS	$K\alpha_1$	0,719	7,14	14,74	61,11
	$K\alpha_2$	1,057	10,50	18,10	63,86

[1]) A. Larsson, Dissertation Upsala 1929.

in verschieden starkem Maß. Für das freie Element ergeben sich die Wellenlängenwerte 5360,75 für α_1 und 5363,59 für α_2 (Tabelle 1).

In der Tabelle 2 sind die Werte für einige Sulfide zusammengestellt. Sie unterscheiden sich von denen des reinen Schwefels, und zwar ist das Dublett nach *längeren* Wellen hin verschoben. Dieses Ergebnis ist interessant im Zusammenhang mit den oben erwähnten Messungen von Stelling. Im allgemeinen werden sowohl die Absorptionsbandkanten als auch die Emissionslinien, soweit die bisherigen Messungen erkennen lassen, nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben, wenn man vom freien Element zur Verbindung übergeht.

Tabelle 2.

λ des $K\alpha$-Dubletts des Schwefels in verschiedenen Sulfiden.

Emittierende Substanz	Linie	a mm	$\Delta\varphi$	φ	λ
MgS	$K\alpha_1$	0,797	7,92′	62° 15,52′	5361,75
	$K\alpha_2$	1,145	11,37	18,97	64,58
CaS	$K\alpha_1$	0,814	8,08	15,68	61,88
	$K\alpha_2$	1,171	11,63	19,23	64,79
MnS	$K\alpha_1$	0,766	7,61	15,21	61,49
	$K\alpha_2$	1,111	11,03	18,63	64,30
FeS	$K\alpha_1$	0,785	7,79	15,39	61,64
	$K\alpha_2$	1,131	11,22	18,82	64,45
ZnS	$K\alpha_1$	0,742	7,37	14,97	61,30
	$K\alpha_2$	1,096	10,88	18,48	64,17
As_2S_5	$K\alpha_1$	0,744	7,38	14,98	61,32
	$K\alpha_2$	1,090	10,82	18,42	64,13
SnS_2	$K\alpha_1$	0,775	7,69	15,29	61,56
	$K\alpha_2$	1,116	11,08	18,68	64,34

Eine einzige Ausnahme fand Stelling für die K-Kante des Schwefels in den Sulfiden; einige von den Sulfiden geben eine Kante, die langwelliger ist als die des freien Elementes. Es war zu erwarten, daß die Verschiebung der Emissionslinien in derselben Richtung wie die der Kanten liegen würde, falls sie überhaupt in meßbarer Größe auftritt. Weder Ray[1]) noch Lundquist[2]) haben bei ihren Untersuchungen mit der Primärmethode eine Verschiebung des K-Dubletts bei den Sulfiden feststellen können. Beide Autoren finden innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Werte wie für das freie Element. Da in keinem Falle eine Andeutung einer Verschiebung

[1]) B. B. Ray, Phil. Mag. **50**, 503, 1925.
[2]) O. Lundquist, ZS. f. Phys. **60**, 642, 1930.

gefunden wird, so muß man annehmen, daß sich sämtliche von den beiden Verfassern untersuchten Sulfide unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen schon nach ganz kurzer Zeit zersetzten.

Die Tabelle 2 zeigt, daß der Wellenlängenwert des S $K\alpha$-Dubletts in den Sulfiden in einem, wenn auch geringen Maß vom Kation abhängig ist. Die langwelligsten Werte hat von den genannten Sulfiden das CaS mit 5861,88 bzw. 5864,79 X-E., den kurzwelligsten das ZnS mit 5861,30 bzw. 5864,17 X-E. Diese Differenzen liegen deutlich außerhalb der Fehlergrenze, die für gut exponierte Platten nicht größer als 0,05 X-E. ist.

Das *Sulfat*dublett ist gegenüber dem Dublett des freien Schwefels nach kürzeren Wellen verschoben (Tabelle 3). Die Werte stimmen für alle

Tabelle 3.

λ des $K\alpha$-Dubletts des Schwefels in verschiedenen Sulfaten.

Emittierende Substanz	Linie	a mm	$\Delta\varphi$	φ	λ
Li_2SO_4	$K\alpha_1$	0,330	3,28′	62° 10,88′	5357,94
	$K\alpha_2$	0,681	6,76	14,36	60,80
Na_2SO_4	$K\alpha_1$	0,342	3,39	10,99	58,04
	$K\alpha_2$	0,684	6,79	14,39	60,82
$MnSO_4$	$K\alpha_1$	0,328	3,26	10,86	57,92
	$K\alpha_2$	0,683	6,78	14,38	60,81
$Fe_2(SO_4)_3$	$K\alpha_1$	0,340	3,38	10,98	58,02
	$K\alpha_2$	0,691	6,86	14,46	60,88
$ZnSO_4$	$K\alpha_1$	0,338	3,36	10,96	58,01
	$K\alpha_2$	0,682	6,77	14,37	60,81
$SnSO_4$	$K\alpha_1$	0,338	3,36	10,96	58,01
	$K\alpha_2$	0,690	6,85	14,45	60,87
				Mittel: $K\alpha_1$	5357,99
				$K\alpha_2$	5360,83

Sulfate innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein, wie es auch für die Kanten gefunden wurde. Nur die in erster Sphäre gebundenen Atome sind innerhalb einer Wertigkeitsstufe für die Lage der Kanten wie auch der Emissionslinien maßgebend.

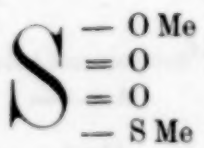
Bäcklin[1]) und später auch Lundquist[2]) erhalten mit der Primärmethode für die meisten Sulfate ein Triplett. Bäcklin deutet das Triplett folgendermaßen: Das $K\alpha$-Dublett des Sulfatschwefels ist etwa um den

[1]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **38**, 215, 1926.
[2]) O. Lundquist, ebenda **60**, 642, 1930.

Dublettabstand gegen das Dublett des freien Schwefels verschoben. Bei langsamer Zersetzung eines Sulfats auf der Antikathode erhält man daher ein Triplett, das durch Überlagerung des Sulfatschwefeldubletts und des Dubletts des durch die Zersetzung entstandenen reinen Schwefels entsteht. Die $K\alpha_1$-Linie des Elementes und die $K\alpha_2$-Linie des Sulfats koinzidieren. Die Stabilität der Sulfate ist verschieden; in einigen Fällen beobachteten die genannten Autoren nur das Sulfatdublett, d. h. das Sulfat hat sich nicht zersetzt; in anderen Fällen tritt nur das reine Schwefeldublett auf, was bereits Bäcklin so gedeutet hat, daß sich in einigen Fällen das Sulfat schnell zersetzt. *Mit der Sekundärmethode wird in allen Fällen das verschobene Dublett des Sulfatschwefels allein erhalten, dessen Wellenlängenwerte im Mittel* 5357,99 *und* 5360,83 *betragen.*

Der Abstand der beiden Komponenten des Dubletts beträgt für den reinen Schwefel 2,83 X-E.; bei den Sulfiden ergibt sich im Mittel ebenfalls 2,83 X-E., bei den Sulfaten 2,84 X-E. Diese Größe ist also innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom chemischen Zustand des Schwefelatoms.

Das Rhodankalium gibt entsprechend der Zweiwertigkeit seines Schwefelatoms ein Dublett, das wie bei den Sulfiden langwelliger ist als das des elementaren Schwefels (Tabelle 1). Es erschien besonders interessant, das $K\alpha$-Spektrum des Schwefels im Thiosulfat zu untersuchen. Im Sinne der bekannten Strukturformel



würde man nach den oben mitgeteilten Messungen zwei K-Dubletts zu erwarten haben, von denen das eine dem sechswertigen, das andere dem zweiwertigen Schwefel zuzuordnen wäre. In der Tat zeigt die Aufnahme (vgl. Fig. 1 und Tabelle 1) drei Linien, von denen die kurzwelligste die $K\alpha_1$-Linie des sechswertigen, die langwelligste die $K\alpha_2$-Linie des zweiwertigen Schwefels ist, wie aus den Wellenlängenwerten hervorgeht. Die mittlere starke Linie ist als Überlagerung der $K\alpha_2$-Linie des sechswertigen und der $K\alpha_1$-Linie des zweiwertigen Schwefels zu deuten. Die geringe Abweichung der Wellenlängenwerte im Thiosulfat von den Sulfid- bzw. Sulfatwerten dürfte durch die Wirkung der Bindung Schwefel—Schwefel hervorgerufen sein.

Von Interesse ist auch hier wieder ein Vergleich dieses Ergebnisses mit den Messungen an den K-Absorptionsbandkanten von Stelling. Er

findet beim Thiosulfat wider Erwarten drei Kanten, anstatt zwei, wie es der Konstitutionsformel entspricht. Eine Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus. Bezüglich der Anwendung der Bindungsabhängigkeit der Röntgenspektren zur Aufklärung chemischer Konstitutionen läßt sich daraus folgender Schluß ziehen: In erster Linie wird man zur Klärung chemischer Fragen die Verschiebung der Absorptionsbandkanten messen, da hierbei die absoluten Verschiebungen größer sind. Auch hat man bei

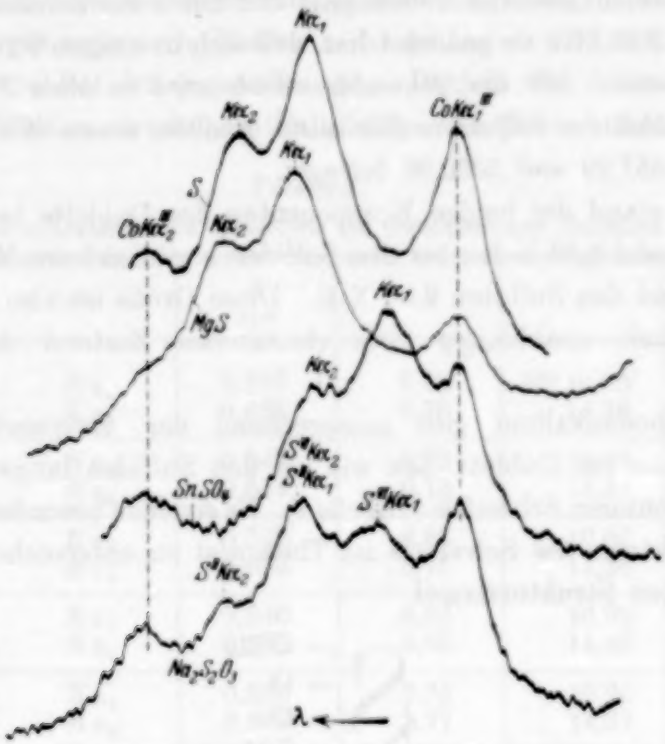


Fig. 1.
Photometerkurven der S $K\alpha$-Linien von reinem Schwefel, MgS, $SnSO_4$ und $Na_2S_2O_3$. Co $K\alpha_1$ in der dritten Ordnung diente als Referenzlinie.

den Absorptionsmessungen den Vorteil, die zu untersuchende Substanz nicht ins Hochvakuum bringen zu müssen. In einzelnen Fällen kann es jedoch von Vorteil sein, die Verschiebung der Emissionslinien zu messen, z. B. dann, wenn die Aussagen der Absorptionsmethode wie im Beispiel des Thiosulfats nicht eindeutig sind. Sie werden es häufig deswegen nicht sein, weil die Absorptionsspektren oft eine Feinstruktur zeigen. Die Ursachen liegen teilweise im Mechanismus der Absorption selbst, aber es scheint, daß die Struktur des Absorptionsspektrums wie bekannt, von so äußerlichen Umständen, wie der Dicke der Absorptionsschicht beeinflußt werden kann. Für die Emissionsspektren sind bisher ähnliche Komplikationen nicht gefunden worden.

Die Kenntnis der K-Grenzfrequenz und der Frequenz der K-Emissionslinien erlaubt es, die Frequenz der L-Grenzen zu berechnen. Es lassen sich also durch Kombination der obenstehenden Messungen mit den von Stelling ausgeführten Messungen der K-Absorptionsbandkanten des Schwefels in verschiedenen Verbindungen auch die Verschiebungen der L-Niveaus des Schwefels berechnen (vgl. Tabelle 4). Es erscheint so möglich, worauf schon Bäcklin hingewiesen hat, die gesamte Energieänderung der Elektronenhüllen zweier sich verbindender Atome wenigstens annähernd zu berechnen.

Tabelle 4.

ν/R der K-Absorptionsgrenze, der $K\alpha_1\alpha_2$-Linien und der L_1- und L_2-Absorptionsgrenzen von Schwefel in elementarem Zustand, in Calciumsulfid und in Sulfaten.

Substanz	K-Absorptionsgrenze gemessen	$K\alpha_1$-Linie gemessen	$K\alpha_2$-Linie gemessen	L_1-Absorptionsgrenze berechnet	L_2-Absorptionsgrenze berechnet
Schwefel	181,94	169,99	169,89	11,95	12,05
Calciumsulfid.	182,01	169,95	169,86	12,06	12,15
Sulfat	182,69	170,08	169,99	12,61	12,70

Herrn Professor Dr. G. von Hevesy bin ich für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

Freiburg i. Br., Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

(Aus dem physikalischen Institut und dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a./M.)

Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Molekularpolarisationen einiger binärer Flüssigkeitsgemische.

Von **W. Graffunder** und **Erich Heymann** in Frankfurt a. M.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1931.)

Mit einer Schwebungsmethode, die auch die Messung leitfähiger Substanzen gestattet, wird die Dielektrizitätskonstante einer Reihe binärer Flüssigkeitsgemische gemessen. Es wird sodann die Molekularpolarisation der Gemische errechnet und diese im Zusammenhang mit anderen molekularphysikalischen Erscheinungen, besonders in bezug auf die Frage der Assoziation diskutiert.

1. Einleitung. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung[1]) hat der eine von uns (H.) gemeinsam mit Boye versucht, die Adsorption aus Gemischen organischer Lösungsmittel mit ihrem dielektrischen Aufbau in Verbindung zu bringen. Es wurde dort die Adsorption sehr verdünnter Lösungen, vornehmlich von Benzoesäure und Pikrinsäure, an weitgehend gereinigte Holzkohle in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung der Lösungsmittelgemische untersucht.

Dabei hatte sich gezeigt, daß die so erhaltenen Adsorptionskurven *geradlinig* waren, wenn beide Komponenten des Lösungsmittels *keine* Dipolsubstanzen sind (z. B. Tetrachlorkohlenstoff—Benzol). War jedoch *eine der Komponenten polar*, so hatten sich geradlinige oder nahezu geradlinige Adsorptionskurven dann ergeben, wenn die Molekularpolarisation der Gemische sich additiv aus der ihrer Komponenten zusammensetzte, mit anderen Worten also, wenn die Kurve der Molekularpolarisation des Gemisches (P_{12}) in Abhängigkeit von dessen Zusammensetzung eine gerade Verbindungslinie zwischen den Werten für die reinen Komponenten darstellt (z. B. Tetrachlorkohlenstoff—Toluol, Benzol—Toluol, Benzol—Chloroform, Benzol—Chlorbenzol). Es gibt aber auch eine Reihe von Fällen, in denen bei Gemischen eines polaren und eines nichtpolaren Stoffes die Kurve der Molekularpolarisation (P_{12}) nicht geradlinig verläuft, sondern mehr oder weniger gekrümmt ist (z. B. Benzol—Nitrobenzol), in einigen Fällen

[1]) E. Heymann u. E. Boye, Die Naturwissensch. **18**, 157, 1930; ZS. f. phys. Chem. (A) **150**, 219, 1930; Kolloid-ZS. **53**, 83, 1930.

sogar durch ein Maximum geht (z.B. Benzol—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol). Debye[1]) deutet dies so, daß die Eigenpolarisation der polaren Komponente (P_2) sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches ändert. In diesen Fällen (gekrümmte P_{12}-Kurven) traten auch *gekrümmte* Adsorptionskurven auf. In solchen Gemischen, die Maxima in der P_2-Kurve zeigen, haben die Adsorptionskurven ausgesprochene Minima.

Dies wurde so gedeutet, daß in den Flüssigkeitsgemischen die Adsorption der Moleküle des Adsorbendums um so stärker gehindert wird, je höher die Molekularpolarisation des Lösungsmittels bzw. das Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle ist. Wegen aller Einzelheiten (Einfluß der starren und der induzierten Dipole) sei auf die eingangs erwähnte Publikation verwiesen.

In Gemischen, in denen *beide Komponenten polar sind*, traten in den wenigen bisher untersuchten Fällen stets gekrümmte Adsorptionskurven, meist mit Minimum auf.

Ein Vergleich dieser Adsorptionskurven mit den Kurven der Molekularpolarisation war bisher nicht möglich, weil zurzeit nur wenige Messungen der Dielektrizitätskonstanten (D. K.) von Gemischen zweier polarer Komponenten vorliegen. Von den uns interessierenden Systemen sind bisher nur zwei untersucht worden, nämlich Wasser—Alkohol und Chloroform—Alkohol. Aber auch hier lagen die Messungen zeitlich so weit zurück, daß sie nachprüfenswert erschienen. Es wurden folgende Systeme untersucht: Wasser—Alkohol, Wasser—Aceton, Aceton—Alkohol, Chloroform—Alkohol, Chloroform—Aceton, Nitrobenzol—Alkohol, Nitrobenzol—Aceton. Weiterhin wurden einige Systeme mit nur einer polaren Komponente untersucht, bei denen die Kurven von P_{12} bzw. P_2 durch die bisherigen Messungen noch nicht genügend sichergestellt schienen. Es handelt sich hierbei um die Systeme Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff—Aceton. Endlich wurde noch das System Benzol—Alkohol, das wegen des Verlaufs der P_{12}- und P_2-Kurven besonders interessant erscheint, bei höherer Temperatur untersucht.

Als Meßmethode wurde die von dem einen von uns (G.) gemeinsam mit Weber ausgearbeitete Methode verwendet, welche es gestattet, die Schwebungsmethode auch auf Flüssigkeiten mit Leitfähigkeit anzuwenden. Die Versuchsanordnung und die Methode werden im nächsten Kapitel besprochen.

---

[1]) P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig, S. Hirzel, 1929, S. 46.

II. Die Versuchsanordnung. Bezüglich der Einzelheiten der Methode und der Schaltung sei auf die oben erwähnte ausführliche Mitteilung in den Annalen der Physik[1]) verwiesen. Sie beruht darauf, daß der zu messende Versuchskondensator mit Leitfähigkeit (C_x) substituiert wird durch eine reine Kapazität C_2 mit parallel geschaltetem Ohmschen Widerstand R. Als solcher diente das System zweier antiparallel geschalteter Elektronenröhren. Der Widerstand konnte variiert werden durch Änderung der Heizstromstärke. Da es sich in der vorliegenden Arbeit um Messungen von D. K. sehr verschiedener Größe handelt, mußte die Schaltungsanordnung etwas abgeändert werden.

Fig. 1 gibt das Schema der benutzten Schaltung. Der Meßkondensator C_n und der Versuchskondensator C_x waren dauernd parallel geschaltet und an die eine Seite der Wippe W angeschlossen. Auf der anderen Seite der Wippe befand sich ein unveränderlicher Luftkondensator C_2; es war ein Präzisionskondensator von Spindler und Hoyer, der den in der Arbeit mit R. Weber (l. c.) erwähnten Minoskondensator ersetzte. R ist der dem Vergleichskondensator C_2 parallelgeschaltete variable Elektronenröhrenwiderstand. Als zweiten Schwingungskreis benutzten wir einen bis zum Schwingungseinsatz rückgekoppelten Netzanschlußempfänger E, der gleichzeitig als Empfänger und als Verstärker diente. Die Abgleichung der Amplituden der Schwingungen zur Beurteilung der Gleichheit der Dämpfung wurde mit dem Röhrenvoltmeter V (l. c.) beurteilt.

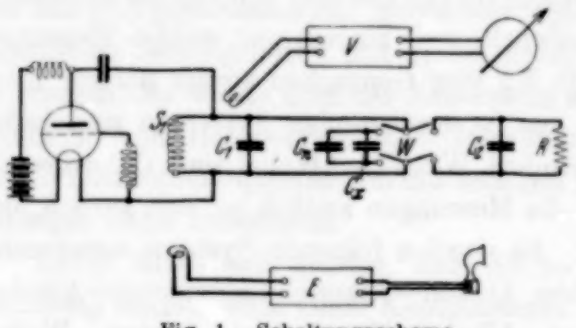


Fig. 1. Schaltungsschema.

Die Messungen gingen derart vor sich, daß durch Änderung von C_n die Gesamtkapazität $(C_x + C_n)$ konstant gehalten wurde und auf diese Weise die Messungen trotz der Änderung der Kapazität des Versuchskondensators bei praktisch unveränderlicher Wellenlänge erfolgten. Sie betrug bei den meisten Messungen etwa 450 m; nur einige Gemische mit hohem Wassergehalt wurden bei einer größeren Wellenlänge (etwa 500 m) untersucht, da ihre große D. K. die Parallelschaltung eines Zusatzkondensators zu dem festen Normalkondensator nötig machte. Als Meßkondensator

[1]) W. Graffunder u. R. Weber, Ann. d. Phys. (5) **9**, 887, 1931; ZS. f. Phys. **65**, 723, 1930.

diente ebenfalls, wie in der erwähnten Arbeit mit R. Weber, ein Präzisionsdrehkondensator von Spindler und Hoyer, der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht war.

Der Versuchskondensator für die zu untersuchenden Flüssigkeitsgemische ist in Fig. 2 gezeichnet. Er war ausschließlich aus Feinsilber und Quarz hergestellt. Die eine Elektrode des Kondensators bestand aus dem nach beiden Seiten zu trichterförmig auslaufenden starkwandigen Silberzylinder A, an den der seitliche Ansatz B angeschweißt war. In das schwach konisch ausgeschliffene Ende von B war der durchbohrte Quarzkonus C mit einer Überwurfmutter K eingepreßt. Er diente zur isolierten Durchführung der Innenelektrode D, die aus einem massiven Rotationsellipsoid aus Feinsilber bestand. Zum Zu- und Abfluß sowie zum Durchspülen der Flüssigkeiten waren auf die Ansätze E und F des Silbergefäßes mit Hähnen versehene Glasröhren gekittet. Als Kitt benutzten wir eine dünne Schicht Hausenblase, da Vorversuche gezeigt hatten, daß diese Substanz von denin Frage kommenden organischen Flüssigkeiten nicht angegriffen und aufgelöst wurde. Eine Berührung der Hausenblase mit den Flüssigkeiten kam außerdem nur durch den Kapillarspalt zwischen den Rohrstutzen E und F und den gut passenden Glasröhren zustande.

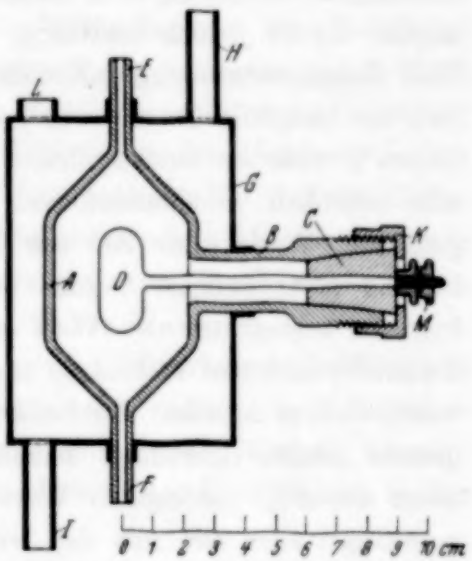


Fig. 2. Versuchskondensator.

Soll ein Kondensator zur einwandfreien und genauen Messung von Dielektrizitätskonstanten dienen, so ist darauf zu achten, daß die elektrostatischen Kraftlinien gänzlich im Innern der Flüssigkeit und nicht zum Teil durch das Isolationsmaterial oder durch Luft verlaufen, da sich anderenfalls die Kapazität nicht proportional mit der D. K. der Flüssigkeit ändert. Dieser elektrostatischen Bedingung war dadurch genügt, daß der Quarzisolator nur sehr schwach konisch geformt war (in der Zeichnung übertrieben dargestellt), die Grenzfläche Quarz—Flüssigkeit also parallel zu den elektrostatischen Kraftlinien verlief.

Das silberne Kondensatorgefäß war in den Messingzylinder G eingebaut, der mit den Schlauchstutzen H und J versehen war, durch die das Wasser eines Thermostaten üblicher Bauart hindurchgepumpt wurde. Die

Temperatur blieb durch den benutzten Toluolregulator meist auf weniger als $^1/_{10}{}^0$ konstant; sie konnte an einem Zehntelgradthermometer (in L) unmittelbar neben dem Kondensatorgefäß gemessen werden. Die Stromzuführung zur Innenelektrode war mit der Mutter M festgeklemmt, die Außenelektrode des Kondensators und damit das Messinggefäß G waren geerdet.

Bei allen relativen Messungen der D. K. liegt eine gewisse Willkür in der Wahl der Bezugssubstanz und der Zugrundelegung ihrer D. K. Aus rein chemischen Gründen (Definiertheit, Reinigungsmöglichkeit) kommt als Standardlösung in erster Linie Benzol in Frage. Die meisten Messungen von D. K. sind daher auch auf Benzol als Eichsubstanz bezogen. Es ist jedoch schwierig, die Größe ihrer D. K. genau festzulegen. Eine Zusammenstellung zahlreicher Absolutmessungen von Benzol findet sich im Landolt-Börnstein[1]) und ferner in den International Critical Tables[2]). Die an beiden Stellen angegebenen Zahlenwerte weichen aber sehr erheblich voneinander und untereinander ab. Auch sind die angeführten Werte zum Teil nur Relativmessungen[3]), die zur Mittelwertbildung nicht benutzt werden dürfen. Nach Durchsicht der Originalliteratur schien uns der Wert $\varepsilon_{25} = 2{,}282^0$, der den Ergebnissen von Turner[4]) und von Williams und Krchma[5]) am nächsten liegt, am einwandfreiesten zu sein. Wir haben daher diesen Wert unserer Eichung zugrunde gelegt; neuerdings haben allerdings Hartshorn und Oliver[6]) einen um $4^0/_{00}$ niedrigeren Wert angegeben. Die genannten Standardmessungen sind alle mit der Nernstschen Methode und sorgfältig gereinigtem Benzol ausgeführt. Mit dem obigen Bezugswert ergab sich die Leerkapazität des Versuchskondensators, bezogen auf Luft = 1, $C_0 = 4{,}75\,\mu\mu\mathrm{F} = 4{,}27_5$ cm.

Wurde die Heizstromstärke der Senderöhren geeignet eingestellt, so ließ sich die Röhrenkorrektion (vgl. Fig. 11, S. 902, l. c.) für die in Frage kommenden (geringen) Leitfähigkeiten konstant zu Null machen; die Elektronenröhrenkombination kann also bei dieser Einstellung in dem von uns benutzten Bereich als Ohmscher Widerstand angesehen werden. Die

[1]) Landolt-Börnstein, 2. Ergänzungsband, S. 967.

[2]) International Critical Tables, Volume 6, S. 82.

[3]) Z. B. die dort angeführten Messungen des einen von uns (G.), die nur Relativmessungen, bezogen auf die Werte von Isnardi darstellen (W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923; H. Isnardi, ZS. f. Phys. **9**, 161, 1922).

[4]) B. B. Turner, ZS. f. phys. Chem. **35**, 385, 1900.

[5]) J. W. Williams u. J. J. Krchma, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 2412, 1927.

[6]) L. Hartshorn u. D. A. Oliver, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 664, 1928.

hierzu nötige Einstellung der Heizstromstärke der Senderöhren war durch Kompensation gegen ein Normalelement gewährleistet. Ebenso wie bei den Messungen mit R. Weber wurde die Zimmertemperatur mit der dort beschriebenen Relaisanordnung konstant gehalten.

Trotz der im allgemeinen recht geringen Leitfähigkeiten der untersuchten Gemische haben die Versuche erneut gezeigt, daß Messungen mit der Schwebungsmethode ohne Kompensation der Leitfähigkeit auch bei diesen organischen Flüssigkeitsgemischen merkliche Fehler mit sich bringen würden. Beispielsweise ergab sorgfältig gereinigtes Wasser (siehe unten), und zwar die Messung mit dem Destillat der geringsten Leitfähigkeit *mit* Berücksichtigung der Leitfähigkeit $\varepsilon_{25} = 79{,}45$, dagegen *ohne* Leitfähigkeitskompensation $\varepsilon_{25} = 80{,}50$. Entsprechend ergab Aceton $\varepsilon_{25} = 20{,}85$ bzw. 20,91 und Alkohol $\varepsilon_{25} = 24{,}65$ bzw. 24,97. Es sei übrigens an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Leitfähigkeiten der Gemische in der Regel größer waren als diejenigen ihrer Komponenten[1]). Auf die Nichtbeachtung der Leitfähigkeit können möglicherweise auch die mitunter stark abweichenden Resultate der Messungen von Yoshikatsu Matsuike[2]). zurückzuführen sein (er fand z. B. für Wasser $\varepsilon_{25} = 84{,}08$).

Auf eine zahlenmäßige Auswertung der Hochfrequenzleitfähigkeit haben wir verzichtet, weil eventuell spurenweise vorhandene Verunreinigungen die Leitfähigkeitswerte außerordentlich stark fälschen können. Wir haben daher lediglich den relativen Verlauf der Leitfähigkeit in der Mischungsreihe beobachtet (siehe unten).

In der Tabelle 1 geben wir einen vereinfachten Auszug aus einem Versuchsprotokoll der Meßreihe Alkohol—Nitrobenzol. Der Kürze wegen sind die unmittelbar abgelesenen Skalenteile des Meßkondensators bereits umgerechnet in $u\mu$F. Spalte 1 (Volumprozent) gibt das volumetrisch hergestellte Mischungsverhältnis, Spalte 2 (Molprozent) die hieraus errechnete Zusammensetzung des Gemisches in Molprozenten, Spalte 3 (Temp.) die Thermostatentemperatur, Spalte 4 und 5 (Kondens. eingesch; ohne Komp., mit Komp.) gibt die Einstellung des Meßkondensators in $\mu\mu$F bei eingeschaltetem Versuchskondensator *ohne* und *mit* Kompensation der Leitfähigkeit des Dielektrikums. Die nächste Spalte 6 (Δ) gibt an der Differenz dieser beiden Einstellungen ein Maß für die Hochfrequenzleitfähigkeit des Gemisches. Die Spalte 7 enthält die Korrektion der Kondensatoreinstellung „mit Komp." auf Grund der Eichung des Meß-

[1]) Vgl. A. Eucken, Lehrb. d. chem. Phys., 3. Aufl., S. 377.

[2]) Yoshikatsu Matsuike, Science Rep. of the Tohoku Imp. Univ. (1) **14**, 445, 1925.

Tabelle 1. Nitrobenzol-Alkohol.

1		2		3	4	5	6	7	8	9	10
Vol.-%		Mol.-%			Kondens. eingeschaltet						
Alkohol	Nitrobenzol	Alkohol	Nitrobenzol	Temp.	ohne Komp.	mit Komp.		Korr.	Kap. korr.	Diff.	ε
0	100	0	100	(25,01)	—	—	—	—	—	—	(35,22)
10	90	16,35	83,65	25,10	57,48	57,64	0,16	— 0,15	57,49	151,40	32,88
30	70	42,98	57,02	25,00	72,47	72,61	0,14	— 0,11	72,50	136,39	29,71
50	50	63,75	36,25	25,00	82,59	82,85	0,27	0	82,85	126,04	27,54
75	25	84,07	15,93	25,00	90,73	91,01	0,28	+ 0,10	91,11	117,78	25,80
90	10	94,06	5,94	25,00	94,08	94,33	0,25	+ 0,10	94,43	114,46	25,10
100	0	100	0	(25,00)	—	—	—	—	—	—	(24,69)

kondensators durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt. Spalte 8 gibt den korrigierten Kapazitätswert und Spalte 9 die Differenz gegen die Messung „Kondensator leer" (208,89). Diese Differenz ist gleich $(\varepsilon - 1) \cdot C_0$, wenn C_0 die Kapazität des luftgefüllten Versuchskondensators bedeutet. Aus Spalte 9 folgt dann schließlich durch Rechnung mit dem Wert $C_0 = 4{,}75\ \mu\mu F$ der Wert ε in Spalte 10[1]). Vor jeder Messung der Meßreihe wurde eine Messung *ohne* (d. h. mit abgeschaltetem) Versuchskondensator vorgenommen, um die Konstanz der Apparatur und damit des Wertes 208,89 zu prüfen (vgl. W. Graffunder und R. Weber, l. c., Fig. 4, Schalter *S*). Änderungen dieses Wertes um einige hundertstel Skalenteile des Meßkondensators zeigten sich nach längerem Heizen der Kompensationsröhren. Sie wurden durch die Messung mit abgeschaltetem Versuchskondensator ermittelt und als Korrektion bei den Ablesungen berücksichtigt.

Die Messungen für reines Nitrobenzol und reinen Alkohol sind in der Meßreihe nicht enthalten. Zur Vervollständigung der Tabelle sind diese Werte aus anderen Beobachtungsreihen ergänzt (Alkohol abs. aus der Meßreihe Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol und Nitrobenzol aus der Reihe Aceton—Nitrobenzol).

Die letzten Versuche konnten dadurch stark vereinfacht werden, daß der zur Leitfähigkeitskompensation benutzte Elektronenröhrenwiderstand durch einen praktisch kapazitätsfreien, variablen Flüssigkeitswiderstand, über den demnächst der eine von uns (G.) berichten wird, ersetzt wurde.

Zur Berechnung der Molekularpolarisation ist die Kenntnis der Dichte der betreffenden untersuchten Gemische notwendig. Wir haben davon

[1]) Hierbei ist $\varepsilon_{Luft} = 1$ gesetzt.

abgesehen, die Dichte nach der Mischungsregel auszurechnen, da gerade bei den Gemischen zweier Dipolflüssigkeiten die Dichtekonzentrationskurven erheblich von der Geradlinigkeit abweichen, vielmehr haben wir die zuverlässigsten Messungen aus der Literatur[1]) benutzt; in einem Falle (Benzol—Alkohol bei höherer Temperatur) haben wir die Bestimmungen selbst in der üblichen Weise pyknometrisch ausgeführt.

III. Versuchsmaterial. Als Ausgangsmaterialien fanden die jeweils reinsten Präparate von Merck („zur Analyse") Verwendung; sie wurden noch einer weiteren Reinigung unterzogen; insbesondere war auf eine möglichst weitgehende Entfernung der letzten Spuren von Wasser wegen dessen hoher D. K. zu achten. Tetrachlorkohlenstoff (schwefelfrei, zur Analyse) und Nitrobenzol (aus kristallisiertem Benzol) wurden mit Chlorcalcium getrocknet und in der üblichen Weise fraktioniert. Aceton wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Dem Chloroform — das Merckschе Präparat enthält etwa 1% Alkohol — wurde der Alkohol durch häufiges Ausschütteln mit Wasser entzogen; hierauf erfolgte Trocknung mit Chlorcalcium und Fraktionierung. Unmittelbar nach der Fraktionierung wurde die Messung durchgeführt. Der absolute Alkohol wurde nochmals über metallischem Calcium destilliert. Benzol (thiophenfrei) wurde etwa 14 Tage mit Natrium getrocknet und hierauf fraktioniert.

Es ist bemerkenswert, daß die Merckschen Präparate von Aceton und von Benzol nach der weiteren Reinigung kaum eine Änderung ihrer D. K. aufwiesen (weniger als $1‰$), was für den hohen Reinheitsgrad dieser Produkte spricht.

Die Herstellung des reinen Wassers geschah in der für die Bereitung von Leitfähigkeitswasser üblichen Weise. Das käufliche destillierte Wasser wurde erst unter Zusatz von Kaliumpermanganat, dann unter Zusatz von Baryt und hierauf noch zweimal ohne Zusatz destilliert. Es gelangte eine Apparatur mit einer Kupferblase und einem Zinnkühler zur Anwendung; die Vorlage war ein großer Jenaer Glaskolben, der wiederholt ausgedämpft

[1]) D. Mendeleef, Pogg. Ann. **138**, 250, 1869 (Alkohol—Wasser); J. C. Hubbard, ZS. f. phys. Chem. **74**, 222, 1910 (Chloroform—Aceton); J. Holmes, Journ. Chem. Soc. **103**, 2160, 1915 (Chloroform—Aceton); D. L. Hammick u. L. W. Andrew, Journ. Chem. Soc. 1929, S. 754 (Aceton—Alkohol); J. Fischler, ZS. f. Elektrochem. **19**, 130, 1913 (Aceton—Nitrobenzol); T. W. Price, Journ. Chem. Soc. **107**, 188, 1915 (Alkohol—Nitrobenzol); J. W. Williams u. J. J. Krchma, Journ. Amer. Chem. **49**, 2412, 1927 (Tetrachlorkohlenstoff—Aceton, Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol); H. Hirobe, Journ. Facult. Science Imp. Univ. Tokyo Sect (1) **1**, 192, 1925 (Alkohol—Chloroform); W. Hollender, Dissertation Münster 1912 (Aceton—Wasser).

war und schon jahrelang zur Aufbewahrung von Leitfähigkeitswasser gedient hatte.

Die Herstellung der Gemische erfolgte volumetrisch.

IV. Meßergebnisse. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 und 3 und Fig. 3 bis 5 dargestellt. In den Tabellen bedeutet ε die Dielektrizitätskonstante (D. K.), d die Dichte, bezogen auf Wasser von 4°, $P_s = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ die spezifische Polarisation; $P_{12} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d}$ ist die Molekularpolarisation des Gemisches, wobei f_1 und f_2 die Molenbrüche der Kompo-

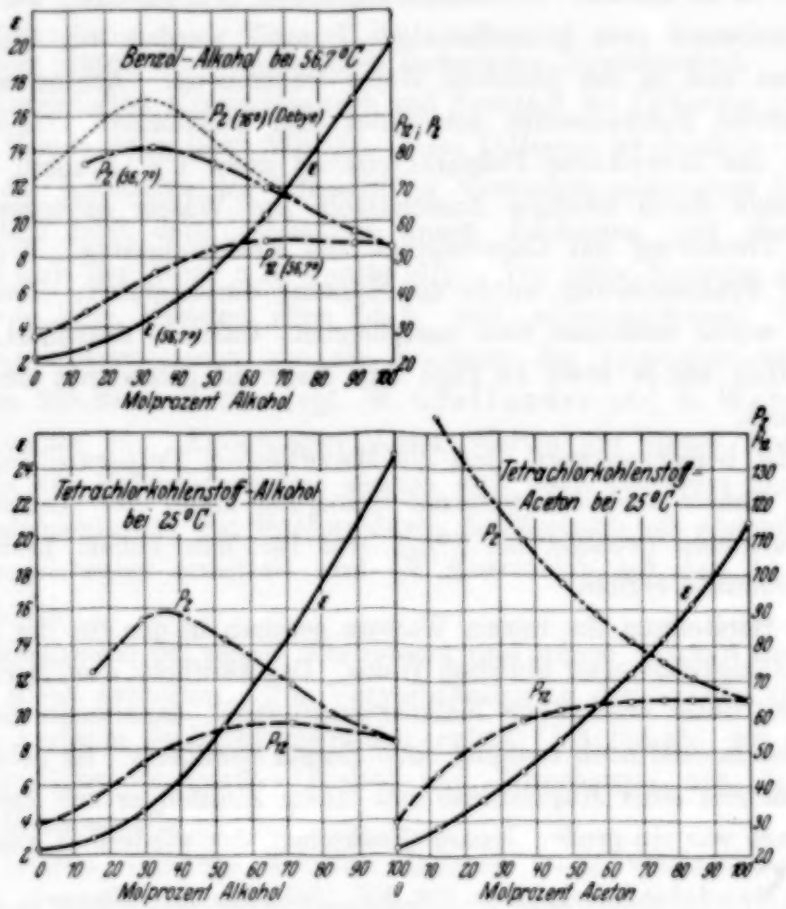


Fig. 3.

nenten des Gemisches sind und M_1, M_2 deren Molekulargewichte. In den Gemischen, deren eine Komponente eine Nichtdipolsubstanz ist, wurde aus der Molekularpolarisation P_{12} die Eigenpolarisation der polaren Komponente (P_2) nach der Formel $P_{12} = P_1 f_1 + P_2 f_2$ ausgerechnet[1]).

[1]) Vgl. Debye, Polare Molekeln, l. c.

Alle Messungen wurden, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, bei 25,0° C ausgeführt.

V. Diskussion der Ergebnisse. a) Ergebnisse anderer Forscher. Von einigen der untersuchten Systeme liegen bereits in der Literatur Messungen vor. Unsere Messungen an den Systemen Wasser—Alkohol und Chloroform—Alkohol stimmten gut mit den Messungen von Philips[1]), die mit der Nernstschen Methode durchgeführt worden sind, überein. Auch die

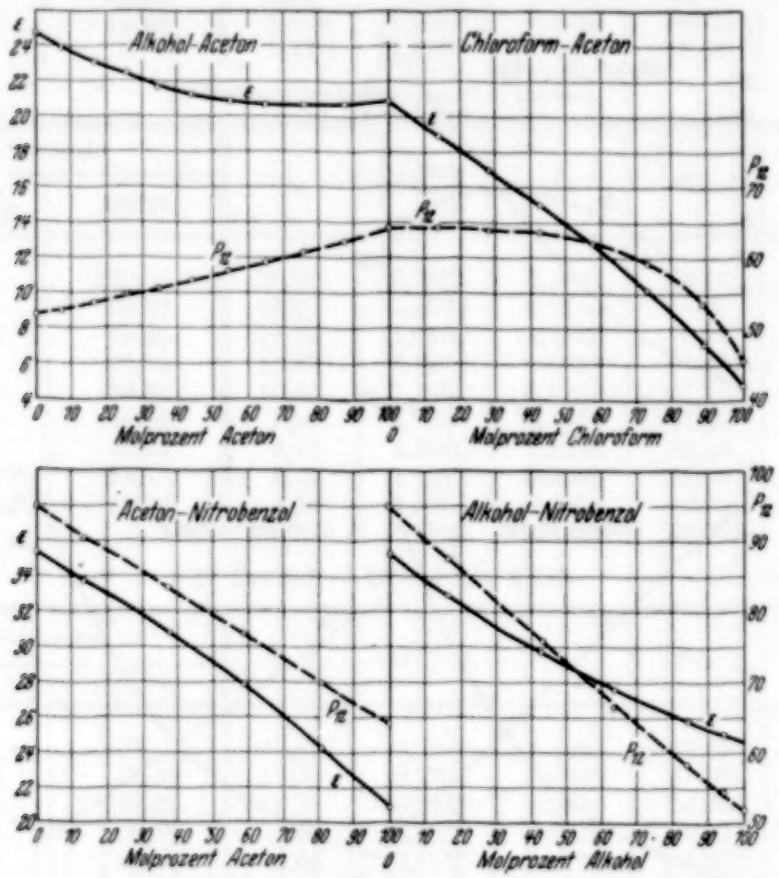


Fig. 4.

Form der P_{12}-Kurve im System Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol stimmt hinreichend mit derjenigen überein, welche Williams und Krchma (l. c.) (ebenfalls mit einer Brückenmethode) gefunden haben. Dagegen muß die im System Tetrachlorkohlenstoff—Aceton von diesen Forschern angegebene D. K. für das Gemisch 60 Tetrachlorkohlenstoff : 40 Aceton falsch sein. Die P_2-Kurve hat nicht, wie man bei Richtigkeit dieses Wertes annehmen müßte, ein Maximum, ein Minimum und einen Wendepunkt, sondern sie verläuft durchaus monoton mit konkaver Krümmung.

[1]) J. C. Philips, ZS. f. phys. Chem. **24**, 18, 1897.

b) Form der P_{12}- und der P_2-Kurven. Bei *geradlinigen P_{12}-Kurven* ist die naheliegendste Annahme die, daß die Moleküle beider Komponenten sich gegenseitig nicht beeinflussen, *daß also die Konfiguration beider Molekülarten unverändert bleibt*, gleichviel ob sie für sich allein oder im Gemisch miteinander vorliegen.

Gekrümmte P_{12}-Kurven werden nur in Gemischen beobachtet, bei denen *mindestens eine Komponente polar* ist. Wir betrachten zunächst

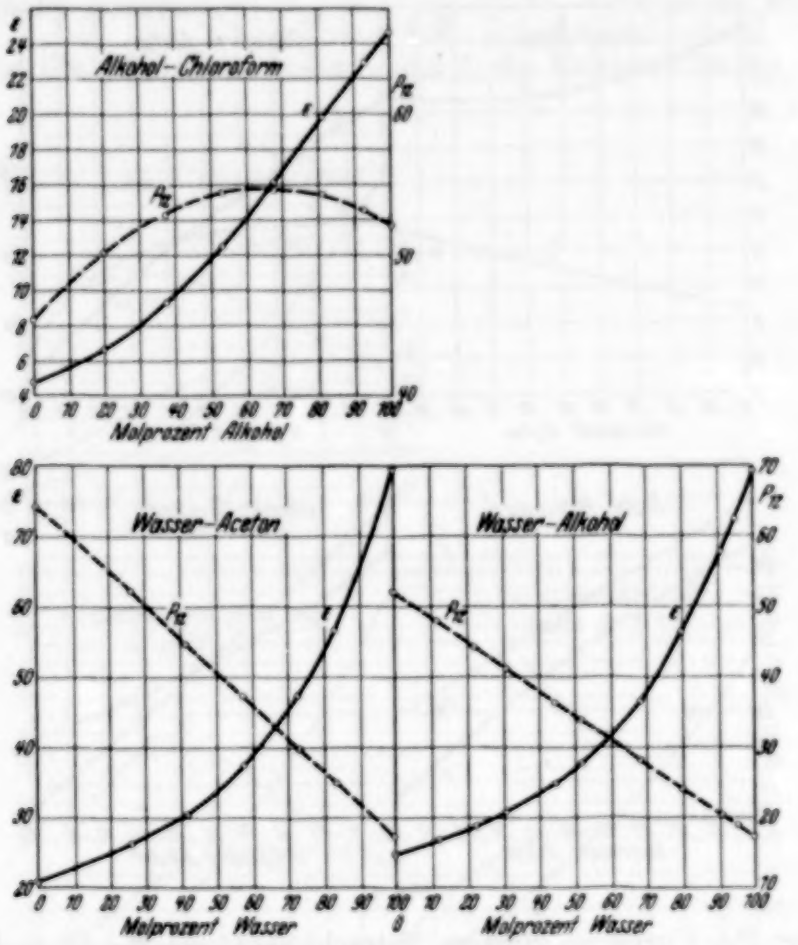


Fig. 5.

die Gemische mit nur *einer* polaren Komponente. Debye[1]) führt hier alle Abweichungen der P_{12}-Kurven von der Geradlinigkeit auf den Dipolzustand der polaren Komponente zurück und er konstruiert auf Grund dieser Annahme die P_2-Kurven, d. h. die Kurven der Eigenpolarisation der polaren Komponente. Mit Hilfe dieser Annahme gelangt er zu dem

[1]) P. Debye, Handb. d. Radiol. Bd VI, S. 633, Polare Molekeln. Leipzig 1929, S. 47.

Tabelle 2. Eine nichtpolare und eine polare Komponente.

1. Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol.

Molprozente						
Tetrachlorkohlenstoff	Alkohol	ε_{25}	$d\left(\frac{25}{4}\right)$	P_∞	P_{12}	P_2
0	100	24,69	0,7850	1,1307	52,09	52,09
28,73	71,27	14,71	1,1035	0,7435	57,27	68,67
47,55	52,45	9,40	1,2650	0,5824	56,68	81,79
70,74	29,26	4,45	1,4250	0,3754	45,91	86,81
84,52	15,48	2,939	1,5065	0,2606	35,75	71,86
100	0	2,276	1,5835	0,1885	28,99	—

2. Tetrachlorkohlenstoff—Aceton.

Molprozente						
Tetrachlorkohlenstoff	Aceton	ε_{25}	$d\left(\frac{25}{4}\right)$	P_∞	P_{12}	P_2
0	100	20,87	0,7863	1,1049	64,12	64,12
15,96	84,04	16,27	0,9575	0,8740	64,10	70,76
24,55	75,45	14,29	1,0440	0,7815	63,74	75,04
33,61	66,39	12,28	1,1235	0,7031	63,45	80,90
43,16	56,84	10,41	1,2000	0,6319	62,80	88,48
53,25	46,75	8,53	1,2730	0,5617	61,26	98,01
63,93	36,07	6,77	1,3500	0,4874	58,14	109,81
75,22	24,78	5,14	1,4270	0,4063	52,86	125,30
87,24	12,76	3,59	1,5003	0,3088	43,74	144,59
100	0	2,276	1,5835	0,1885	28,99	—

3. Benzol—Alkohol bei 56,7°.

Molprozente						
Benzol	Alkohol	$\varepsilon_{56,7}$	$d\left(\frac{56,7}{4}\right)$	P_∞	P_{12}	P_2
0	100	20,27	0,7576	1,1421	52,59	52,59
10,34	89,66	17,08	0,7702	1,0942	53,96	57,06
34,98	65,02	10,39	0,7927	0,9561	54,73	69,62
49,58	50,42	7,30	0,8050	0,8415	52,11	76,76
66,26	33,74	4,66	0,8170	0,6726	45,23	80,94
85,55	14,45	2,882	0,8295	0,4647	34,12	76,06
100	0	2,230	0,8392	0,3465	27,04	—

Tabelle 3 (zwei polare Komponenten).

4. Aceton—Nitrobenzol.

Molprozente					
Aceton	Nitrobenzol	ε_{25}	$d\left(\frac{25}{4}\right)$	P_∞	P_{12}
0	100	35,22	1,1925	0,7710	94,87
13,47	86,53	33,69	1,1600	0,7890	90,20
37,51	62,49	30,73	1,0770	0,8434	83,20
58,35	41,65	27,88	0,9980	0,9014	76,71
80,78	19,22	24,33	0,8950	0,9833	69,70
100	0	20,87	0,7863	1,1049	64,10

5. Alkohol—Nitrobenzol.

Molprozente		ε_{25}	$d\left(\frac{25}{4}\right)$	P_s	P_{12}
Alkohol	Nitrobenzol				
0	100	35,22	1,1925	0,7710	94,87
16,35	83,65	32,88	1,1540	0,7920	87,48
42,98	57,02	29,71	1,0760	1,8414	75,69
63,75	36,25	27,54	1,0000	0,8984	66,45
84,07	15,93	25,80	0,8905	1,0018	58,44
94,06	5,94	25,10	0,8260	1,0766	54,50
100	0	24,69	0,7850	1,1307	52,09

6. Alkohol—Aceton.

Molprozente		ε_{25}	$d\left(\frac{25}{4}\right)$	P_s	P_{12}
Alkohol	Aceton				
0	100	20,87	0,7863	1,1049	64,14
12,25	87,75	20,70	0,7863	1,1037	62,45
23,90	76,10	20,68	0,7864	1,1034	60,89
35,00	65,00	20,75	0,7865	1,1038	59,44
45,58	54,42	20,98	0,7866	1,1053	58,12
55,68	44,32	21,38	0,7868	1,1079	56,91
65,33	34,67	21,75	0,7866	1,1109	55,77
74,56	25,44	22,57	0,7864	1,1164	54,82
83,42	16,58	23,08	0,7862	1,1198	53,80
92,79	7,21	23,85	0,7860	1,1246	52,47
100	0	24,69	0,7857	1,1297	52,02

7. Chloroform—Aceton.

Molprozente		ε_{25}	$d\left(\frac{25}{4}\right)$	P_s	P_{12}
Aceton	Chloroform				
0	100	4,80	1,4702	0,3801	45,39
10,84	89,16	7,18	1,4115	0,4769	53,77
26,73	73,27	10,31	1,3080	0,5782	59,55
42,15	57,85	12,90	1,2025	0,6642	62,13
57,36	42,64	15,04	1,0975	0,7574	63,78
71,86	28,14	17,02	0,9930	0,8482	63,88
86,10	13,90	18,94	0,8870	0,9659	64,31
100	0	20,87	0,7863	1,1047	64,13

8. Chloroform—Alkohol.

Molprozente		ε_{25}	$d\left(\frac{25}{4}\right)$	P_s	P_{12}
Chloroform	Alkohol				
0	100	24,69	0,7850	1,1307	52,09
7,48	92,52	22,90	0,8525	1,0317	53,17
19,51	80,49	19,82	0,9590	0,8994	54,29
32,66	67,34	16,14	1,0700	0,7800	54,60
47,06	52,94	12,46	1,1740	0,6758	54,44
62,93	37,07	9,36	1,2701	0,5725	52,78
80,44	19,56	6,65	1,3720	0,4767	50,08
100	0	4,80	1,4702	0,3801	45,38

9. Wasser—Aceton.

Molprozente		ε_{25}	$d\left(\frac{25}{4}\right)$	P_∞	P_{12}
Wasser	Aceton				
0	100	20,87	0,7865	1,1047	64,13
26,15	73,85	26,24	0,8155	1,0960	52,15
41,81	58,19	30,26	0,8390	1,0810	44,66
57,63	42,37	37,43	0,8695	1,0626	37,16
73,08	26,92	47,30	0,9080	1,0343	29,77
83,26	16,74	56,55	0,9378	1,0117	24,99
100	0	79,45	0,9971	0,9660	17,39

10. Wasser—Alkohol.

Molprozente		ε_{25}	$d\left(\frac{25}{4}\right)$	P_∞	P_{12}
Wasser	Alkohol				
0	100	24,69	0,7850	1,1307	52,09
11,90	88,10	26,93	0,7970	1,1246	48,03
22,00	78,00	28,84	0,8108	1,1134	44,40
30,66	69,34	30,80	0,8245	1,1019	41,27
44,79	55,21	34,94	0,8475	1,0841	36,31
51,94	48,06	37,75	0,8610	1,0738	33,80
68,37	31,63	46,55	0,8975	1,0454	28,09
79,84	20,16	56,25	0,9300	1,0200	24,12
90,67	9,33	67,55	0,9630	0,9936	20,49
94,84	5,16	72,35	0,9775	0,9818	19,10
100	0	79,45	0,9971	0,9660	17,39

Ergebnis, daß z. B. die P_2-Kurve für Nitrobenzol im Gemisch Benzol—Nitrobenzol monoton stark ansteigt vom Werte für das reine Nitrobenzol zu dem Werte für die extrem verdünnte Lösung des Nitrobenzols in Benzol, und er interpretiert diese Kurvenform mit der Annahme, daß im reinen Nitrobenzol die Dipole zu einem hohen Prozentsatz zu Quadrupolen assoziiert sind (allerdings im Widerspruch zu der normalen Eötvös-Konstanten), daß dagegen in der verdünnten Lösung des Nitrobenzols in Benzol die Dipole frei sind.

Im Gemisch Benzol—Alkohol zeigt die P_2-Kurve ein Maximum bei mittleren Konzentrationen, was Debye dadurch interpretiert, daß bei diesen Konzentrationen eine Assoziation der Dipole in der Weise stattfindet, daß sie sich in ihrer Achsenrichtung aneinanderlagern, also verstärken (Kettenassoziation nach L. Ebert[1]). Das Vorliegen einer Assoziation der Alkoholmoleküle bei diesen Konzentrationen ergibt sich auch aus den kryoskopischen Messungen von E. Beckmann[2]). In reinem

[1]) L. Ebert, ZS. f. phys. Chem. **113**, 1, 1924.
[2]) E. Beckmann, ZS. f. phys. Chem. **2**, 715, 1888.

Alkohol dürfte ebenfalls eine Assoziation vorliegen (hierauf deutet die zu kleine Eötvöskonstante hin), aber wahrscheinlich unter Quadrupolbildung, also Aufhebung der Dipolwirkung, was darin seinen Ausdruck findet, daß hier P_2 einen kleineren Wert hat als bei mittleren Konzentrationen des Gemisches. In gutem Einklang mit der Anschauung von Debye steht unser Befund, daß das Maximum der P_2-Kurve bei höherer Temperatur schwächer ist als bei tieferer, was zu dem Schluß führt, daß in den Lösungen von Alkohol in Benzol der *Dipolassoziationsgrad* bei höherer Temperatur kleiner ist als bei tiefer Temperatur; der *Grad der Assoziation zu Quadrupolen* im reinen Alkohol dagegen scheint nahezu temperaturunabhängig zu sein, da die Molekularpolarisation des reinen Alkohols sich mit der Temperatur nicht ändert.

Im System Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol hat die P_2-Kurve nach unseren Messungen ebenfalls ein stark ausgeprägtes Maximum; die Verhältnisse dürften hier ähnlich liegen wie im System Benzol—Alkohol. Im System Tetrachlorkohlenstoff—Aceton beobachteten wir ein *monotones* Ansteigen der P_2-Kurve vom Werte für das reine Aceton auf mehr als das $2^1/_2$fache. Dieser Befund ist am zwanglosesten damit zu erklären, daß die starke Assoziation zu Quadrupolen im reinen Aceton (zu kleine Eötvös-Konstante) im Gemisch mit Tetrachlorkohlenstoff (dessen Konzentration symbat) mehr und mehr zurückgeht. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie im System Benzol—Nitrobenzol.

Es sei darauf hingewiesen, daß in der Form der P_{12}-Kurven lediglich die Assoziation der Dipole ihren Ausdruck findet, etwaige induzierte Momente der nichtpolaren Molekülart durch die polare verursachen keine Erhöhung der Polarisation, da die von den Dipolen induzierten Momente im Mittelwert ungerichtet sind und keinen Beitrag zu dem der Messung unterliegenden spezifischen Moment pro Volumeneinheit liefern.

Es muß davor gewarnt werden, den Begriff der Assoziation nur im Sinne der klassischen Molekularchemie aufzufassen, wie es bei der Diskussion der P_{12}-Kurven gelegentlich geschehen ist. Schon Debye (l. c.) hat darauf hingewiesen, daß die Annahme von diskreten Assoziationskomplexen (Doppelmolekülen, Dreifachmolekülen) sicher nur in einer Reihe von Fällen berechtigt ist, und daß ganz ähnlich wie bei den Theorien der starken Elektrolyte die Vorstellung kontinuierlicher Kräfte zwischen allen Molekülen der Wirklichkeit mehr entspricht. Schon bei der reinen Flüssigkeit wird man nicht einfach eine Assoziation zu Doppelmolekülen annehmen, sondern man wird den nach irgendeiner Methode ermittelten scheinbaren „Assoziationsgrad" nur als einen summarischen Ausdruck

für die Gesamtheit der zwischenmolekularen Kräfte ansehen. Das gleiche gilt für die Lösung eines polaren Stoffes in einem nichtpolaren. Nimmt man hier, wie im Falle des Gemisches Benzol—Alkohol, an, daß die Alkoholmoleküle sich in der Achsenrichtung aneinanderlagern (Kettenassoziation), so wird man auch nicht einfach auf das Vorhandensein von Doppelmolekülen schließen, sondern man wird annehmen können, daß intermolekulare Kräfte eine Bildung von längeren instabilen Molekülketten bewirken, welche natürlich infolge der Wärmebewegung immer wieder an verschiedenen Stellen auseinanderreißen und sich neu bilden.

Wir gehen nun zu den Gemischen *zweier polarer Stoffe* über. Es gibt hier drei Möglichkeiten der gegenseitigen Beeinflussung im Gemisch: 1. Assoziation der Molekülart A, 2. Assoziation der Molekülart B, 3. gegenseitige lockere Bindung beider Molekülarten, Assoziation AB, welche im Grenzfall bis zur chemischen Verbindung gehen kann.

In Gemischen zweier polarer Stoffe haben sich die Kurven der Molekularpolarisation durchaus nicht als komplizierter erwiesen, als in Gemischen, bei denen nur eine Komponente Dipolnatur besitzt. Eine Reihe von Systemen zeigt geradlinige oder wenigstens monotone Kurven, eine Anzahl anderer Systeme ergibt P_{12}-Kurven mit Maximum; Kurven mit Minimum, ebenso wie kompliziertere Kurven wurden nicht beobachtet. Kurven mit Maximum wurden erhalten bei den Systemen: Chloroform —Alkohol und Chloroform—Aceton; sehr schwach konkav gekrümmt ist die Kurve im System Alkohol—Aceton. Es findet also in diesen Systemen zum mindesten eine der oben skizzierten Beeinflussungen statt. Genauere Angaben lassen sich nicht machen, da man keine Handhabe besitzt, diese Vorgänge einzeln zu erfassen. In den Systemen Chloroform—Alkohol und Chloroform—Aceton ist zu vermuten, daß die Abweichung der P_{12}-Kurven von der Geradlinigkeit zum größten Teil einer Änderung im Assoziationszustand des Alkohols bzw. Acetons zuzuschreiben ist, da Chloroform nicht zur Bildung von assoziierten Molekeln neigt; hierfür spricht außer der fast normalen Eötvös-Konstanten die von L. Ebert (l. c.) festgestellte nahezu vollkommene Übereinstimmung der Werte für die Molekularpolarisation im flüssigen und im gasförmigen Zustand.

Sehr auffällig ist die sehr schwache Abweichung der P_{12}-Kurve des Systems Alkohol—Aceton von der Geradlinigkeit. Man weiß nämlich, daß diese beiden Stoffe Neigung zur Bildung chemischer Verbindungen (Acetale) besitzen, und es ist eigentlich zu erwarten, daß es hierdurch zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Dipole im Gemisch kommt. Dieses

Beispiel zeigt, daß möglicherweise die dielektrische Analyse nicht in allen Fällen auf Änderungen der Konstitution in Gemischen anspricht.

Die Tatsache, daß hier ein System, dessen Komponenten ohne Zweifel eine gewisse chemische Affinität zueinander besitzen, eine nahezu geradlinige P_{12}-Kurve besitzt, zwingt auch bei der Beurteilung der anderen Systeme, die geradlinige P_{12}-Kurven aufweisen, zur Vorsicht. Es handelt sich hierbei um die Systeme: Aceton—Nitrobenzol, Alkohol—Nitrobenzol, Wasser—Aceton, Wasser—Alkohol. Der naheliegendste Schluß ist der, daß in diesen Systemen eine gegenseitige Beeinflussung der Dipole der beiden Stoffe nicht stattfindet und daß auch der „Assoziationsgrad" jeder Komponente unabhängig vom Mischungsverhältnis ist. Dieses Verhalten ist noch am ehesten in den Systemen mit Wasser als einer Komponente zu verstehen, angesichts der sehr starken Assoziationsneigung des Wassers, die wohl auch in acetonischer bzw. alkoholischer Lösung fortbestehen dürfte. Allerdings deuten die nichtlinearen Dichtekonzentrationskurven dieser Systeme sowie die weiter unten besprochenen Ergebnisse der Untersuchung des Ramaneffektes im System Wasser—Methylalkohol, ferner die röntgenographischen Messungen von Hertlein[1]) im System Wasser—Äthylalkohol darauf hin, daß auch in den vorliegenden Systemen mit Wasser als einer Komponenten eine Beeinflussung der Dipole untereinander stattfindet. Auch in den beiden anderen Systemen (mit Nitrobenzol als einer Komponente) muß es fraglich erscheinen, ob die geradlinige P_{12}-Kurve ein Beweis dafür ist, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Dipole nicht stattfindet und daß auch der Assoziationsgrad der einzelnen Komponenten vom Mischungsverhältnis unabhängig ist (nichtlineare Dichtekurven). Man könnte sich vielmehr vorstellen, daß in allen diesen letztgenannten Systemen zwar verschiedenartige Beeinflussungen stattfinden, daß sie sich aber bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen in einer solchen Weise überlagern, daß dies in der P_{12}-Kurve keinen Ausdruck findet. Diese auf den ersten Blick erstaunlich erscheinenden geradlinigen P_{12}-Kurven in Systemen mit zwei Dipolsubstanzen wurden übrigens nur bei Stoffen beobachtet, welche im reinen Zustand assoziiert sind.

c) Zusammenhänge mit anderen physikalischen Eigenschaften. Nach Errera[2]) ist für die Gestalt der P_{12}-Kurven nur die Dipolassoziation maßgebend, während für die Gestalt der *Dampfdruckkurven* (in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis) sowohl die Dipolassoziation als auch die van der Waalsschen Kräfte im engeren Sinne bestimmend sind. Entsprechend

[1]) H. F. Hertlein, ZS. f. Phys. **54**, 341, 1929.
[2]) J. Errera, ZS. f. phys. Chem. (A) **138**, 332, 1928.

dem Überwiegen der Dipolanziehung findet er in vielen Fällen eine Parallelität zwischen den P_{12}-Kurven und den Dampfdruckkurven. Daß diese Regelmäßigkeit allgemein, also auch für Gemische zweier polarer Komponenten gilt, ist unwahrscheinlich; denn für die Gestalt der Dampfdruckkurve ist es unwesentlich, *wie* sich die Dipole aneinanderlagern: unter Quadrupolbildung oder unter Bildung von Dipolketten. Anders liegt der Fall bei der P_{12}-Kurve; hier wirken sich die Assoziation unter Quadrupolbildung und die Kettenassoziation gerade im entgegengesetzten Sinne aus. In den von uns untersuchten Gemischen konnte auch keine Beziehung zwischen der Gestalt der Dampfdruckkurven und der der P_{12}-Kurven festgestellt werden.

Zum Schluß seien noch einige Bemerkungen über die Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden zur Erforschung der Assoziation in Flüssigkeitsgemischen hinzugefügt. In der vorstehenden Arbeit haben wir unsere Schlüsse vornehmlich aus der dielektrischen Untersuchung gezogen, welche zuerst von Debye zur Klärung dieser Frage angewandt wurden. Eine weitere Möglichkeit bietet die Gruppe der osmotischen Methoden, von denen die Untersuchung der Dampfdruckkurven [Dolezaleck, Errera[1])] die wichtigste ist. Schließlich hat man auch die Viskositätskurven herangezogen [Errera[2])], aus denen man aber wohl nur sehr unsichere Schlüsse ziehen kann, da schon die „ideale Mischung" (d. h. bestehend aus Komponenten, die sich wahrscheinlich nicht beeinflussen) keine geradlinige Kurve liefert. Alle diese Methoden geben (ebenso wie die Eötvössche Regel bei reinen Flüssigkeiten) nur Durchschnittswerte. Man kann nicht ableiten, welche Molekülkomplexe (Doppelmoleküle, Dreifachmoleküle) entstehen, ja man kann noch nicht einmal sagen, *ob* sich überhaupt diskrete Molekülkomplexe bilden, oder ob nur die zwischen allen Molekeln bestehenden Felder sich in den einzelnen Methoden so auswirken, als ob die eine Molekülart zu einem bestimmten Prozentsatz assoziiert wäre.

Eine Möglichkeit einer detaillierteren Analyse, die das einzelne Molekül erfaßt, ist vielleicht durch das Studium der Intensitäten der amorphen Ringe bei der *Röntgenuntersuchung*[3]) sowie durch eine eingehende Analyse der *Ramanspektren* gegeben. Zwar haben die bisherigen Untersuchungen an Gemischen gezeigt, daß im allgemeinen die Ramanspektren einfach eine Superposition der für die reinen Komponenten charakteristischen

[1]) J. Errera, ZS. f. phys. Chem. (A) **140**, 273, 1929.
[2]) J. Errera, ebenda, (A) **138**, 332, 1928.
[3]) H. F. Hertlein, l. c.

Linien darstellen, auch wenn, wie z. B. im System Tetrachlorkohlenstoff —Alkohol durch andere Methoden (z. B. die dielektrische Analyse) das Vorliegen der Assoziation sichergestellt ist [E. H. L. Meyer[1])]. Nur in Gemischen mit Carbonsäuren als einer Komponente, welche im reinen Zustand, ja sogar schon im Dampf, stark assoziiert sind, zeigt sich in den Gemischen eine Veränderung der der C=O-Bindung zugehörigen Frequenzen, und ein ganz ähnlicher Effekt wurde im System Methylalkohol —Wasser beobachtet [Dadieu und Kohlrausch[2])]. Es muß noch dahingestellt bleiben, ob die Untersuchung der *Ramanspektren* nur die zu festen chemischen Assoziationsprodukten führende Assoziation zu diagnostizieren imstande ist (E. H. L. Meyer, l. c.), oder ob die Untersuchung der Feinstrukturen auch die lockere, durch die ganze Flüssigkeit kontinuierlich wirkende Assoziation im weiteren Sinne zu erfassen vermag.

Zusammenfassung.

1. Die Dielektrizitätskonstanten einer Reihe von binären Gemischen — es gelangten vornehmlich solche mit zwei polaren Komponenten zur Untersuchung — wurden nach einer verbesserten Schwebungsmethode mit Kompensation der Leitfähigkeit bei einer Wellenlänge von etwa 450 m gemessen.

2. Zur Kontrolle wurden auch einige schon früher untersuchte Gemische (insbesondere solche mit nur einer polaren Komponente) herangezogen. Die Ergebnisse älterer Forscher wurden zum Teil bestätigt, zum Teil etwas modifiziert.

3. Für die erstmalig neu untersuchten Systeme mit zwei polaren Komponenten wurde festgestellt, daß die Kurven der Molekularpolarisation im allgemeinen nicht komplizierter sind als diejenigen, welche in Gemischen mit nur einer polaren Komponente erhalten wurden. Ein Teil der Kurven ist geradlinig (Alkohol—Nitrobenzol, Aceton—Nitrobenzol, Wasser—Aceton, Wasser—Alkohol und (nahezu) Alkohol—Aceton). Abweichungen von der Geradlinigkeit zeigen die Systeme Chloroform—Aceton und Chloroform —Alkohol.

4. Die Gestalt der P_{12}-Kurven wurde diskutiert, vornehmlich im Zusammenhang mit der sogenannten Assoziation. Die hierbei gemachten Aussagen werden mit den nach anderen Methoden erhaltenen verglichen.

---

[1]) E. H. L. Meyer, Phys. ZS. **32**, 293, 1931.

[2]) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Phys. ZS. **30**, 384, 1929; **31**, 514, 1930.

Das zweite Funkenspektrum des Bors, B III, im Gebiet 5000—2000 Å.

Von **Bengt Edlén** in Upsala.

(Eingegangen am 9. Oktober 1931.)

Es wird eine Übersicht über die früheren Messungen im Borspektrum oberhalb 2000 Å geliefert. Eine neue Untersuchung des Vakuumfunkenspektrums mit einem Quarzspektrographen gibt 14 Linien vom lithiumähnlichen Spektrum B III. Mit Hilfe von diesen und drei extremen ultravioletten Linien wird das Termsystem genauer berechnet und erweitert.

Das Linienspektrum des Bors im Gebiet über 2000 Å war bisher ziemlich unvollständig untersucht. Eder und Valenta[1]) haben 17 Linien gemessen, wovon nur 9 sicher als Borlinien erkannt werden können. Bowen und

Tabelle 1.

Eder und Valenta		Bowen und Millikan			Sawyer und Smith	
Int.	λ Luft	Int.	λ Luft		Int.	λ Luft
					1	4940,87
		2	4497,7	B III	5	4497,71
		1	4472,83	B II	2	4472,70
		1	4472,12	B II	2	4471,97
					1	4194,82
		6	4121,61	B II	10	4121,68
6	3451,3	10	3451,34	B II	25	3451,22
					3	3323,34
		2	2918,13	B II	1	2918,15
10	2497,7		2497,73	B I	12	2497,72
10	2496,8		2496,78	B I	10	2496,80
					3	2395,07
2	2267,0					
2	2266,4					
2	2088,8	3	2089,58	B I		
1	2088,4	3	2088,92	B I		
		3	2077,12	B III		
2	2066,2	10	2067,22	B III		
2	2064,2	10	2065,75	B III		

[1]) J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **60**, 307, 1893.

Millikan[1]) fügten in Zusammenhang mit ihren Identifizierungen in B II und B III noch 6 Linien hinzu. Sawyer und Smith[2]) maßen etwa 90 neue Linien, welche sie dem Bor zuschreiben. Es sind aber nur 4 von diesen in den vorliegenden Untersuchungen wiedergefunden, und es scheint, als wären die übrigen zum größten Teil von anderen Elementen erzeugt. Wegen der Übersichtlichkeit sind in Tabelle 1 die bisherigen Messungen im Borspektrum zusammengestellt, wobei nur sichere Borlinien mitgenommen sind.

Die Messungen. Das Vakuumfunkenspektrum wurde mit dem Quarzspektrographen Hilger E I in derselben Weise aufgenommen, wie von Edlén und Stenman[3]) beschrieben ist. Das Gebiet unter 2400 Å wurde auf Schumannplatten photographiert. Die Elektroden bestanden aus 8 mm dicken Berylliumstäben (99,5% Be), in deren einem ein 3 mm weites Loch gebohrt war, worin chemisch reines Borsäureanhydrid, B_2O_3, eingeschmolzen wurde. Damit ergibt sich ein intensives Borspektrum, fast ohne andere Beimengungen als von Beryllium und Sauerstoff. Bei sehr langer Exposition erscheinen schwache Spuren von H, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Cu und Zn, die aber leicht ausgesondert werden. Wenn Borkristalle in der Borsäure eingeschmolzen waren, traten starke Verunreinigungen auf. Nach genauer Prüfung blieben etwa 60 Linien übrig, die sicher dem Borspektrum angehören. Die meisten davon entsprechen Kombinationen in B II, welches Spektrum später beschrieben werden wird. Das heliumähnliche Spektrum B IV ist in diesem Gebiet von dem Übergang $2\,^3S - 2\,^3P$ repräsentiert, der als diffuses Dublett erscheint.

Int.	λ Luft	ν	Kombination
2 *d*	2825,85	35 377,2	B IV $2\,^3S$—$2\,^3P$
3 *d*	2821,68	35 429,5	

Das Spektrum B III. Bowen und Millikan[4]) identifizierten in B III die beiden extrem ultravioletten Linien $2P$—$3S$, $2P$—$3D$ und in diesem Gebiet die Linien $2S$—$2P$, $3D$—$4F$ und $4F$—$5G$, wodurch

[1]) I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 199, 1924; Phys. Rev. **26**, 310, 1925.

[2]) R. A. Sawyer u. F. R. Smith, Journ. Opt. Soc. Amer. **14**, 287, 1927.

[3]) B. Edlén u. J. Stenman, ZS. f. Phys. **66**, 328, 1930.

[4]) I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 199, 1924.

sie den sicheren Grund des Termsystems erhielten[1]). Nach Messungen im extremen Ultraviolett konnten Ericson und Edlén[2]) die Termserien S, P und D bis $n = 4{,}5$ und 6 bzw. erweitern. Dies System wird durch die vorliegenden Messungen (Tabelle 2) genau festgelegt, $3\,P$ wird aufgespalten, und die Terme $5\,S$, $5\,F$, $6\,F$ und $6\,G$ werden hinzugefügt.

Tabelle 2.

Langwellige Linien in B III.

Int.	λ Luft	ν	Kombination
0	4918,63	20 325,2	$4\,P - 5\,S$
1	4632,09	21 582,5	$4\,D - 5\,P$
10	4497,58	22 228,0	$4\,F - 5\,G$[3])
5	4487,46	22 278,1	$4\,D - 5\,F$
3	4243,60	23 558,3	$4\,P - 5\,D$
1	3567,43	28 023,5	$4\,S - 5\,P$
0	2914,75	34 298,3	$4\,F - 6\,G$
0	2910,10	34 353,3	$4\,D - 6\,F$
3	2234,63	44 736,1	$3\,P_{3/2} - 4\,S$
2	2234,12	44 746,3	$3\,P_{1/2} - 4\,S$
0	2137,86	46 760,9	$3\,D - 4\,P$
1	2077,06	48 129,4	$3\,D - 4\,F$[3])
10	2067,23	48 358,5	$2\,S - 2\,P_{1/2}$[3])
12	2065,77	48 392,6	$2\,S - 2\,P_{3/2}$[3])

Bei der Termberechnung sind neue Messungen der extrem ultravioletten Linien benutzt (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Int.	λ Vakuum	ν	Kombination
2	758,704	131 803,7	$2\,P_{3/2} - 3\,S$
1	758,505	131 838,3	$2\,P_{1/2} - 3\,S$
6	677,152	147 677,3	$2\,P_{3/2} - 3\,D_{5/2}$
5	677,000	147 710,5	$2\,P_{1/2} - 3\,D_{3/2}$
7	518,253	192 956,0	$2\,S - 3\,P$

Die effektive Quantenzahl von $5\,G$ wird gleich der von C IV[4]) gesetzt, wodurch die Absolutwerte der Terme bis auf zwei Einheiten genau werden dürften.

---

[1]) Von diesem System ausgehend haben Sawyer und Smith (Journ. Opt. Soc. Amer. **14**, 287, 1927) vier Kombinationen gedeutet, die sich aber als irrtümlich erwiesen haben.

[2]) A. Ericson u. B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 656, 1930.

[3]) Von Bowen und Millikan (Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 199, 1924; Phys. Rev. **26**, 310, 1925) klassifiziert.

[4]) B. Edlén u. J. Stenman, ZS. f. Phys. **66**, 328, 1930.

Tabelle 4.

Das Termsystem von B III.

	ν	n^*		ν	n^*
2 *S*	305 931,1[1])	1,796 70	3 *D*	109 861,0	2,998 23
3 *S*	125 734,6	2,802 59	4 *D*	61 794,7	3,997 71
4 *S*	68 235,6	3,804 36	5 *D*	39 541,8	4,997 57
5 *S*	42 774,9	4,804 99			
			4 *F*	61 731,9	3,999 74
2 $P_{1/2}$	257 572,6		5 *F*	39 516,6	4,999 16
2 $P_{3/2}$	257 538,5	1,958 24	6 *F*	27 441,4	5,999 07
3 $P_{1/2}$	112 981,9				
3 $P_{3/2}$	112 971,7	2,956 66	5 *G*	39 503,9	4,999 97
			6 *G*	27 433,6	5,999 92
4 *P*	63 100,1	3,956 14			
5 *P*	40 212,1	4,955 74			

Nach Landés Formel können die Aufspaltungen sämtlicher Terme ziemlich genau angegeben werden. Es werden z. B. $\Delta\nu\ 4P = 4{,}3$ und $\Delta\nu\ 3D = 3{,}4$. Bei der Berechnung des Termsystems ist Rücksicht hierauf genommen. Die n^* sind mit der Rydbergkonstante 109731,5 berechnet. Wie in sämtlichen lithiumähnlichen Spektren zeigen sie einen sehr regelmäßigen Verlauf.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, September 1931.

[1]) Ionisierungsspannung: $2S \cdot 1{,}234 \cdot 10^{-4}$ Volt $= 37{,}752$ Volt.

Zur quantenmechanischen Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre.

Von **O. Klein** in Stockholm.

(Eingegangen am 25. Juli 1931.)

Mit Hilfe der von Dirac eingeführten statistischen Dichtematrix werden Sätze abgeleitet für Gesamtheiten von quantenmechanischen Systemen, die denjenigen von Gibbs gegebenen Sätzen entsprechen, welche der mechanischen Erklärung der thermodynamischen Irreversibilität zugrundegelegt wurden.

Einleitung. Obgleich die quantenmechanische Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre schon in mehreren interessanten Arbeiten von verschiedenen Verfassern bearbeitet wurde[1]), so dürfte dieser Gegenstand doch kaum eine der klassischen mechanischen Begründung dieses Hauptsatzes in der von Gibbs gegebenen Darstellung entsprechende übersichtliche, allgemeine Behandlung gefunden haben, wie es bei der Abklärung der physikalischen Deutung der Quantenmechanik, die wir den von Heisenberg gegebenen Unsicherheitsrelationen und besonders den prinzipiellen Untersuchungen Bohrs[2]) über die Stellung der klassischen Begriffe in der Quantentheorie verdanken, zu wünschen wäre. Die Hilfsmittel für eine einfachere Begründung der in dem zweiten Hauptsatz ausgedrückten Irreversibilität der Wärmevorgänge dürften auch in der von Dirac[3]) gegebenen durchsichtigen Formulierung der Grundlagen der Quantenstatistik vorliegen. Als ein Versuch zu einer solchen vereinfachten Darstellung in möglichst nahem Anschluß an das Buch von Gibbs möge es erlaubt sein, auf dieses Thema zurückzukommen, wobei es nicht zu vermeiden war, daß vieles, was in den genannten Arbeiten schon so klar wie möglich ausgesprochen wurde, des Zusammenhangs wegen wiederholt wird.

§ 1. Vorbereitende Bemerkungen zur statistischen Mechanik. Nach Gibbs[4]) wird das statistische Verhalten einer Gesamtheit von ab-

---

[1]) L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 689, 1928; W. Pauli, Festschrift zum 60. Geburtstage Arnold Sommerfeld, S. 30, 1928; J. v. Neumann, ZS. f. Phys. **57**, 30, 1929.

[2]) N. Bohr, Atomtheorie und Naturbeschreibung. Berlin 1931. Im folgenden als A. und N. zitiert.

[3]) P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc., Oktober 1928.
1923, § 5. Siehe auch N. Bohr, Atomic stability, Nature, im Erscheinen, wo das Verhältnis der thermodynamischen Statistik zu der allgemein statistischen Beschreibungsweise der Quantentheorie berührt wird.

[4]) W. Gibbs, Statistische Mechanik, erstes Kapitel. Im folgenden wird die deutsche Übersetzung von A. Zermelo, Leipzig 1905, zitiert.

geschlossenen mechanischen Systemen auf die Betrachtung einer Phasenwahrscheinlichkeit P zurückgeführt, eine Funktion der das System beschreibenden kanonischen Variablen, mit deren Hilfe der Mittelwert $\bar{x}$ irgendeiner Größe x in der Gesamtheit durch die Formel

$$\bar{x} = \int x P \, d\lambda \tag{1}$$

gebildet wird, wo $d\lambda$ ein Phasenraumelement bedeutet und die Integration über den ganzen Wertbereich der betreffenden kanonischen Variablen zu erstrecken ist. Die Abhängigkeit der Phasenwahrscheinlichkeit von der Zeit t wird dabei durch die Gleichung

$$\frac{dP}{dt} = (H, P) \tag{2}$$

geregelt, wo H die zum System gehörige Hamiltonfunktion bedeutet, während (H, P) die Poissonsche Klammer der Größen H und P bezeichnet. Die Ableitung dieser Gleichung beruht bekanntlich allein auf der für die ganze statistische Mechanik fundamentalen Annahme, daß die Bewegungen des Systems durch Hamiltonsche Gleichungen beschrieben werden können.

Gibbs[1]) schließt nun, daß der Mittelwert des Wahrscheinlichkeitsexponenten $\eta = \log P$ in einer Gesamtheit von abgeschlossenen mechanischen Systemen, die einen endlichen Bereich des Phasenraums erfüllt, im allgemeinen im Laufe der Zeit abnehmen wird, wodurch eine gleichmäßigere Verteilung im Phasenraum resultiert. Aus diesem Satz ergibt sich dann eine Begründung für das thermodynamische Verhalten eines Systems, das thermisch von der Umgebung isoliert ist. Insbesondere wird die Zunahme der Entropie bei irreversiblen Prozessen auf die eben erwähnte Abnahme von η zurückgeführt. Um auch solche Vorgänge mit einzubeziehen, wo dem System Wärme zu- oder abgeführt wird, betrachtet Gibbs eine Gesamtheit von paarweise lose gekoppelten Systemen, indem er den Satz heranzieht, der aus den allgemeinen Eigenschaften der Phasenwahrscheinlichkeit abgeleitet wird, daß die Summe der mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten der beiden Teilsysteme kleiner oder höchstens gleich dem mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten für das Gesamtsystem ist.

Bei dem Beweis des eben erwähnten Satzes von der Abnahme des durchschnittlichen Wahrscheinlichkeitsexponenten begegnet man bekanntlich einer von Gibbs[2]) ausführlich erläuterten begrifflichen Schwierigkeit,

[1]) W. Gibbs, l. c. 12., 13. und 14. Kapitel.
[2]) W. Gibbs, l. c. 12. Kapitel.

die nahe mit der prinzipiellen Reversibilität der mechanischen Vorgänge zusammenhängt, und die darin zum Vorschein kommt, daß die mit Hilfe von (2) berechnete Änderung dieser Größe gleich Null ist. Wie Gibbs zeigte, haben wir es hier mit einem Paradoxon von ähnlicher Art zu tun wie bei dem Zerrühren einer gefärbten Flüssigkeit in einer farblosen Flüssigkeit unter Vernachlässigung der Diffusion, wo streng genommen keine Ausgleichung der Farbe stattfindet, da jeder Flüssigkeitsteil entweder stets gefärbt oder stets farblos bleibt. Die gefärbten Teile werden aber die farblosen Teile allmählich in so verwickelter Weise durchdringen, daß ein Auge von begrenztem Auflösungsvermögen den Vorgang als eine Vermischung auffassen wird. Obgleich der Widerspruch also praktisch gelöst ist, da es in Wirklichkeit nie auf eine mathematisch strenge Definition der Verteilung im Phasenraum ankommen kann und wir es also mit einer befriedigenden Beantwortung der Boltzmannschen Fragestellung zu tun haben, so dürfte doch eben die Quantentheorie, wie von verschiedenen Seiten betont wurde[1]), in dieser Hinsicht einen Fortschritt bewirken, indem die prinzipielle Einschränkung der Definitions- und Beobachtungsmöglichkeiten der mechanischen Größen in dieser Theorie dem Begriff des Phasenraums die genügende Unschärfe verleiht, um Paradoxien der erwähnten Art von vornherein auszuschließen. Daß es hierdurch möglich wird, der thermodynamischen Irreversibilität adäquateren Ausdruck zu geben, sieht man schon, ohne die strengere Quantenmechanik heranzuziehen, wenn man die korrespondenzmäßige von Bohr[2]) gegebene Fassung der Quantenstatistik betrachtet, wo von stationären Zuständen von Atomsystemen die Rede ist, deren Verhalten mit periodischen oder mehrfachperiodischen Bewegungen korrespondiert. Während hierbei den Wirkungsgrößen bestimmte Werte zukommen, müssen die kanonisch konjugierten Winkelvariablen dem Wesen der Bohrschen Theorie nach als völlig unbestimmt betrachtet werden. In dieser Theorie kann es demnach nur sinngemäß sein, mit dem Mittelwert der Phasenwahrscheinlichkeit über die Winkelvariablen zu rechnen. Läßt man diesen Mittelwert überall an die Stelle der Phasenwahrscheinlichkeit treten, so ist es in der Tat leicht, den betreffenden Satz von der Abnahme des durchschnittlichen Wahrscheinlichkeitsexponenten für beliebige Änderungen zu beweisen, bei denen der mehrfachperiodische Charakter der Bewegung gewahrt bleibt. Obwohl eine solche mechanische Berechnung der Änderungen eines Atomsystems

[1]) Vgl. die in der Fußnote 1, S. 767 zitierten Arbeiten.

[2]) N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren. Braunschweig 1923. S. 16f. Die Grundpostulate der Quantentheorie. ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923, § 5.

nicht sinnvoll ist, da sie im allgemeinen zu nicht ganzzahligen Werten der Quantenzahlen führen würde, so bildet sie doch, wie wir sehen werden, ein genaues Analogon zu der quantenmechanischen Behandlung dieser Frage, wie denn überhaupt die wesentlichen Züge der Quantentheorie der Periodizitätssysteme in der von Heisenberg gegebenen strengen Fassung des Korrespondenzprinzips bewahrt bleiben. Ehe wir auf diese Frage zurückkommen, müssen wir erst etwas näher auf die Begriffsbildungen eingehen, die der quantenmechanischen Behandlung der thermodynamischen Statistik zugrunde liegen.

§ 2. Vorbereitende Bemerkungen zur Quantenstatistik. Nach Dirac[1]) kann das statistische Verhalten einer Gesamtheit von abgeschlossenen quantenmechanischen Systemen auf die Betrachtung einer Dichtematrix ϱ zurückgeführt werden, die der Phasenwahrscheinlichkeit P entspricht. Man gelangt zu dieser Dichtematrix von der bekannten Regel aus, daß der Mittelwert einer quantenmechanischen Größe in irgendeinem Zustand des Systems durch das auf diesen Zustand bezügliche Diagonalelement in einer Matrixdarstellung der betreffenden Größe vorgestellt wird, in der die einen solchen Zustand kennzeichnenden Größen als Diagonalmatrizen gewählt sind. Nimmt man für ϱ eine Matrix, wo in der genannten Matrixdarstellung das auf den in Frage stehenden Zustand bezügliche Diagonalelement gleich 1 ist, während alle übrigen Elemente verschwinden, so ergibt sich die für kanonische Transformationen invariante Darstellung des fraglichen Mittelwertes

$$\bar{x} = Sp\,(x\varrho), \tag{3}$$

wo $Sp\,(x\varrho)$ die Spur (d. h. die Summe der Diagonalglieder) der Matrix $x\varrho$ bezeichnet. Ferner gilt für die Zeitabhängigkeit von ϱ die Gleichung

$$\frac{d\varrho}{dt} = \frac{i}{h}(H\varrho - \varrho H), \tag{4}$$

wo H die Matrix der Hamiltonschen Funktion des quantenmechanischen Systems bezeichnet, während h das mit 2π dividierte Plancksche Wirkungsquantum und i die $\sqrt{-1}$ bedeutet, eine Beziehung, die gewissermaßen das korrespondenzmäßige Analogon zu (1) bildet.

In der thermodynamischen Statistik werden wir im allgemeinen die Dichte ϱ nicht wirklich kennen; dies wird nur dann der Fall sein, wenn wir den Zustand des Systems genau angeben können. Eine vom thermodynamischen Standpunkt wohldefinierte Versuchsanordnung wird uns im allgemeinen nur sagen können, daß sich das System in einem von mehreren

[1]) P. A. M. Dirac, l. c.

möglichen Zuständen befinden wird, welche Kenntnis einer statistischen Gesamtheit von Systemen entspricht, worin die Verteilung der Systeme über die verschiedenen Zustände von den Diagonalgliedern der Dichtematrix ϱ angegeben wird, deren Summe der Definition von ϱ nach eben gleich 1 ist. Von den nichtdiagonalen Gliedern von ϱ können wir dabei nur sagen, daß sie im Mittel wegfallen, wie dies der allgemeinen Nichtbeobachtbarkeit der Phasen der „Wellenfunktionen" entspricht[1]). Wenn wir in (3) noch über die eben genannten Phasen mitteln und uns außerdem der Einfachheit wegen auf diskrete Zustände beschränken[2]), so können wir in der Tat schreiben

$$\bar{x} = \sum_m (m\,|\,x\,|\,m)\, P_m, \tag{5}$$

wo m die zur Numerierung der Zustände benutzte Quantenzahl bezeichnet, während P_m gleich dem Diagonalglied $(m\,|\,\varrho\,|\,m)$ der Dichtematrix ist.

Es mag hier auf einen Unterschied in dem Verhalten der Matrix ϱ der klassischen Größe P gegenüber hingewiesen werden, der für das Verständnis der in Frage stehenden Methode nicht unwesentlich zu sein scheint. Während in der statistischen Mechanik bei einem konservativen System eine stationäre Verteilung nach (2) einer Phasenverteilung P entspricht, die ein Integral der Bewegungsgleichungen ist, so befriedigt ein Integral der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen zwar die Gleichung (4), aber nicht die aus der Definition folgende Beziehung, daß ϱ eine hermetische Matrix sein muß, mit den Eigenwerten Eins und Null. Wenn wir das durch Gleichung (5) ausgedrückte Verfahren näher mit der klassischen Theorie vergleichen wollen, müssen wir, wie erwähnt, ein Periodizitätssystem betrachten, das mit Hilfe von Wirkungsgrößen und Winkelvariablen beschrieben wird. Während hierbei die Matrix ϱ der Phasenwahrscheinlichkeit P entspricht, haben wir es bei den P_m mit dem Analogon zu der über die Winkelvariablen gemittelten Phasenwahrscheinlichkeit zu tun. Wir sehen, wie das fragliche Verfahren in der Tat so nahe wie möglich der von Bohr entwickelten korrespondenzmäßigen Darstellung der Quantenstatistik entspricht. Wenn man für die Übergänge von einem stationären Zustand in einen anderen Reaktionsgesetze vom Einsteinschen Typus annimmt, die sich bekanntlich unter ziemlich

[1]) Vgl. N. Bohr, A. u. N., S. 53 f.

[2]) Obgleich diese Beschränkung hier, wo es nur auf den Nachweis einer prinzipiellen Reversibilität im thermodynamischen Sinne ankommt, ohne Bedeutung sein dürfte, so scheint eine Verallgemeinerung der Betrachtungen auf kontinuierliche Zustände in anderer Beziehung ein Problem von beträchtlichem Interesse darzubieten.

allgemeinen Bedingungen aus der Quantenmechanik ableiten lassen, wobei die Mittelung über die Phasen der Wellenfunktionen eine hervortretende Rolle spielt, so ergibt sich, wie Pauli nachgewiesen hat, eine völlige Übereinstimmung mit den Forderungen des zweiten Hauptsatzes[1]). Wie wir nun zeigen wollen, läßt sich ein entsprechendes Resultat aus den behandelten allgemeinen Eigenschaften der Größen P_m ableiten.

§ 3. Abnahme des mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten bei Gesamtheiten von abgeschlossenen Systemen. Zu diesem Zweck suchen wir die Beziehung auf, die zwischen den statistischen Erwartungen bestehen muß, die man an zwei Versuchsanordnungen stellen kann, wenn das System immerwährend abgeschlossen ist, d. h. quantenmechanischen Bewegungsgleichungen genügt, deren Hamiltonsche Funktion nur zum System gehörige Matrixgrößen enthält. Zu jeder Versuchsanordnung gehört ja im allgemeinen eine besondere Reihe von Zuständen, so daß die zweite Versuchsanordnung im allgemeinen eine andere Matrixdarstellung von ϱ verlangt als die erstere, die jedoch stets durch eine *kanonische Transformation* mit der vorigen Matrixdarstellung zusammenhängt. Nach (4) gilt dies auch dann, wenn sich die beiden Versuchsanordnungen auf verschiedene Zeiten beziehen. Es handelt sich also bei der zweiten Versuchsanordnung um eine statistische Gesamtheit, in der ein Mittelwert durch die Formel

$$\bar{x} = \sum_{\mu} (\mu | x | \mu) P_{\mu} \tag{5a}$$

dargestellt wird, wo $P_{\mu} = \overline{(\mu | \varrho | \mu)}$, und die durch die Zahl μ gekennzeichnete Matrixdarstellung eventuell die frühere, aber auf die andere Zeit bezügliche Matrixdarstellung sein kann. Es gilt nun

$$P_{\mu} = \overline{(\mu | \varrho | \mu)} = \sum_{m' m''} (\mu / m') \, \overline{(m' | \varrho | m'')} \, (m'' / \mu)$$

oder

$$P_{\mu} = \sum_{m} |(\mu / m)|^2 P_m , \tag{6}$$

wo die Striche eine Mittelwertsbildung nach den Phasen von $(m' | \varrho | m'')$ andeuten, bei der die nichtdiagonalen Elemente dieser Matrix wegfallen. Die kanonischen Transformationsfunktionen erfüllen dabei folgende Beziehungen

$$\sum_{m} (\mu' / m) (m / \mu'') = \delta_{\mu' \mu''}, \quad \sum_{\mu} (m' / \mu) (\mu / m'') = \delta_{m' m''}. \tag{7}$$

---

[1]) W. Pauli, l. c.

Wir untersuchen nun die Veränderung des mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten $\sum_m P_m \log P_m$ bei der Transformation (6). Dazu benutzen wir die folgende Hilfsfunktion[1])

$$Q_{m\mu} = P_m (\log P_m - \log P_\mu) - P_m + P_\mu, \tag{8}$$

welche für $P_m = P_\mu$ verschwindet, für alle anderen positiven Werte von P_m und P_μ jedoch, wie man leicht sieht, größer als Null ist. Multiplizieren wir beiderseits mit $|(\mu/m)|^2$ und summieren nach m und μ, so ergibt sich mit Rücksicht auf (6) und (7)

$$\sum_{m\mu} |(\mu/m)|^2 Q_{m\mu} = \sum_m P_m \log P_m - \sum_\mu P_\mu \log P_\mu. \tag{9}$$

Auf Grund der erwähnten Eigenschaften der Funktion $Q_{m\mu}$ kann die rechte Seite der letzten Gleichung nie negativ sein und nur dann verschwinden, wenn jedem P_m ein gleich großes P_μ entspricht, was bei beliebigen P_m nur für adiabatische Änderungen der Fall ist, wo ein Zustand des Anfangssystems eindeutig in einen Zustand des Endsystems übergeführt wird. Sind dagegen die P_m anfänglich alle gleich, so wird diese Gleichverteilung erhalten bleiben. Dasselbe gilt, wenn die Zustände in Gruppen zerfallen, so daß jede Gruppe des Anfangssystems eindeutig in eine entsprechende Gruppe des Endsystems übergeht, wenn innerhalb jeder Gruppe anfänglich Gleichverteilung herrschte. Im allgemeinen wird jedoch die Gesamtheit unter Abnahme des mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten einer gleichmäßigeren Verteilung zustreben, wie es der Irreversibilität der Wärmevorgänge entspricht.

§ 4. Zusammengesetzte Systeme. Um eine hinreichende Grundlage für die rationelle Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre zu gewinnen, müssen wir indessen auch hier den Fall betrachten, wo das uns interessierende System einen Teil eines größeren abgeschlossenen Systems bildet. Ein aus zwei Teilen zusammengesetztes System können wir, wenn wir uns auf den Fall diskreter Zustände beschränken, mittels zweier Quantenzahlen m_1 und m_2 beschreiben, die sich auf je eines der beiden Teilsysteme beziehen. Eine Größe x, die zu dem ersten Teilsystem gehört, wird man nun folgendermaßen als Matrix darstellen können

$$(m_1' m_2' | x | m_1'' m_2'') = \delta_{m_2' m_2''} (m_1' | x | m_1'').$$

[1]) Vgl. W. Gibbs, l. c. S. 138, wo eine entsprechende Funktion in ähnlicher Weise verwendet wird.

Nach (3) wird man folglich schreiben können

$$\bar{x} = \sum_{m_1 m_1' m_2} (m_1 | x | m_1')(m_1' m_2 | \varrho | m_1 m_2) = Sp(x \varrho_1),$$

wo ϱ_1 eine nur von m_1 abhängige Matrix bedeutet, deren Elemente gegeben sind durch

$$(m_1' | \varrho_1 | m_1'') = \sum_{m_2} (m_1' m_2 | \varrho | m_1'' m_2). \tag{10a}$$

Ebenso definieren wir eine auf das zweite Teilsystem bezügliche Dichtematrix ϱ_2 durch

$$(m_2' | \varrho_2 | m_2'') = \sum_{m_1} (m_1 m_2' | \varrho | m_1 m_2''). \tag{10b}$$

Bezeichnen wir ähnlich wie vorhin die Diagonalglieder der drei Dichten ϱ, ϱ_1 und ϱ_2 bzw. mit $P_{m_1 m_2}$, P_{m_1} und P_{m_2}, so gilt also

$$P_{m_1} = \sum_{m_2} P_{m_1 m_2}, \quad P_{m_2} = \sum_{m_1} P_{m_1 m_2} \tag{11}$$

und

$$\sum_{m_1} P_{m_1} = \sum_{m_2} P_{m_2} = \sum_{m_1 m_2} P_{m_1 m_2} = 1. \tag{12}$$

Man hat nun ähnlich wie oben

$$P_{m_1 m_2}(\log P_{m_1 m_2} - \log P_{m_1} \cdot P_{m_2}) - P_{m_1 m_2} + P_{m_1} \cdot P_{m_2} \geqslant 0,$$

oder

$$\sum_{m_1 m_2} P_{m_1 m_2} \log P_{m_1 m_2} \geqslant \sum_{m_1} P_{m_1} \log P_{m_1} + \sum_{m_2} P_{m_2} \log P_{m_2}.$$

Es folgt also, daß der mittlere Wahrscheinlichkeitsexponent des Gesamtsystems mindestens gleich der Summe der mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten der Teilsysteme ist. Gleichheit tritt nur dann ein, wenn für alle m_1 und m_2

$$P_{m_1 m_2} = P_{m_1} \cdot P_{m_2},$$

was eine Unabhängigkeit der Systeme sowohl in statistischer wie in quantenmechanischer Hinsicht — nämlich wenn diese Unabhängigkeit fortbestehen soll — bedeutet[1]).

§ 5. Schlußbemerkungen. Wir sind hiermit zu Sätzen gelangt, die denjenigen Sätzen entsprechen, die Gibbs seiner statistischen Erläuterung des zweiten Hauptsatzes zugrunde gelegt hat und können für das weitere auf das Gibbsche Buch verweisen. Während, wie wir gesehen haben, die Quantentheorie gewisse formale Schwierigkeiten vermeidet, welche der mechanischen Erklärung der thermodynamischen Irreversibilität an-

[1]) Es sei darauf hingewiesen, daß nur in diesem Falle ϱ_1 und ϱ_2 die für abgeschlossene Systeme gültige Bedingung erfüllen, daß die Eigenwerte Null oder Eins sind.

hafteten, dürften immer noch gewisse Mängel bestehen, was die theoretische Darstellung der Wärmeerscheinungen betrifft. So verlangt wohl die Stabilität des Wärmegleichgewichts, daß eine sogenannte adiabatische Änderung eines thermischen Systems ein bestehendes Gleichgewicht nicht aufhebt, wenngleich dieses nicht mit dem zweiten Hauptsatz in Widerspruch stehen würde. Es ist jedoch wohlbekannt, daß die kanonische Verteilung, die in der statistischen Mechanik ein Temperaturgleichgewicht repräsentiert, keineswegs eine solche Stabilität hat. In der Quantentheorie ist das nicht anders; denn da eine adiabatische Änderung dem Ehrenfestschen Prinzip entsprechend die Verteilung der Systeme über die verschiedenen Zustände ungeändert läßt, die Energien sich aber im allgemeinen verschiedenartig ändern, so wird eine kanonische Verteilung in eine Verteilung übergehen, in der zwar der mittlere Wahrscheinlichkeitsexponent seinen ursprünglichen Wert beibehalten hat, die aber nicht kanonisch ist. Nun dürften in der klassischen Theorie und auch in der Quantentheorie kleine Unbestimmtheiten in der Definition der äußeren Bedingungen (etwa kleine Unebenheiten der Gefäßwände, die von System zu System der Gesamtheit variieren) genügen, um den kanonischen Charakter der Verteilung zu wahren. Es ist daher vielleicht nicht unberechtigt zu erwarten, daß eine zukünftige Verallgemeinerung der Quantensymbolik unter Berücksichtigung der Unteilbarkeit des Elektrizitätsquantums in der erwähnten Beziehung einen noch innigeren Anschluß an die klassische Thermodynamik erlauben wird, als wir ihn in der jetzigen Theorie haben können. Ebenso wenig wie es bei der Begründung der prinzipiellen Irreversibilität der Wärmevorgänge auf den Wert des Planckschen Wirkungsquantums ankommt, ebensowenig kann wohl aber in dem erwähnten Zusammenhang die Größe des elektrischen Elementarquantums eine Rolle spielen. In beiden Fällen werden wir es nur mit den prinzipiellen Grenzen, die der Beobachtung der mechanischen Größen gesetzt sind, zu tun haben.

Der Verfasser möchte gern bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. N. Bohr für lehrreiche Gespräche über statistische und quantentheoretische Fragen einen herzlichen Dank aussprechen. Auch Herrn Dozent I. Waller möchte ich für sein anregendes Interesse an dieser kleinen Untersuchung bestens danken.

Stockholm, Stockholms Högskolas mekaniska institution, Juli 1931.

Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids.

Von **S. Mrozowski** in Warschau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1931.)

Es wurde eine Analyse der Linienstruktur der HgH-Banden 4520, 4394, 4219 und 4017 Å mittels einer mit einem mittelgroßen Glasspektrographen gekreuzten Lummer-Gehreckeschen Platte durchgeführt und eine komplexe Struktur der Bandenlinien festgestellt. Jede Bandenlinie zerfällt in drei Komponenten, die eine konstante Wellenzahldifferenz von ungefähr 0,1 cm^{-1} längs aller Banden zeigen; bei den stärkeren Bandenlinien ist die Anwesenheit einer vierten Komponente sehr wahrscheinlich. Es werden einige Deutungsmöglichkeiten der vorliegenden Hyperfeinstruktur angegeben.

Der Verfasser[1]) hat vor kurzem gezeigt, daß die fünffache Struktur der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å durch einen eigenartigen Isotopieeffekt (elektrischer Natur) hervorgerufen ist, wobei noch die komplizierende Tatsache hinzukommt, daß verschiedene Quecksilberisotope verschiedene Kernmomente besitzen. Da dies der erste Fall ist, in dem die Einwirkung der komplexen Zusammensetzung des Quecksilbers (sechs Isotope) auf die optischen Erscheinungen nachgewiesen wurde, schien es wünschenswert, zu prüfen, ob nicht eine analoge Erscheinung in den Banden der Quecksilberverbindungen gefunden werden könnte. Zu diesem Zweck wurde das Bandenspektrum des Quecksilberhydrids in Untersuchung genommen, weil es leicht erzeugt und mit großer Intensität erhalten werden kann. Auch ist der experimentell wichtige Vorteil hervorzuheben, der auf den großen Linienabständen beruht.

Es ist bekannt, daß zwei Isotope von den Massen M und $M + \Delta M$ nach Verbindung mit einem Atom von der Masse m zwei Bandenspektren ergeben, deren Linien gegeneinander verschoben erscheinen. Die Verschiebung beträgt[2]):

$$\Delta \nu = \delta \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \nu_{\text{osc.}} \pm \nu_{\text{rot}} \right) \text{(A)}, \quad \text{wo: } \delta = \frac{\Delta M}{M + \Delta M + m} \cdot \frac{m}{M} \text{ (B)}.$$

Mulliken[3]) hat gezeigt, daß die Hydride der Schwermetalle zum Nachweis des Isotopieeffektes in den Bandenspektren nicht geeignet sind. Nur im Falle des Kupferhydrids ist es ihm gelungen, die von Frerichs gefundene

[1]) S. Mrozowski, Bull. Acad. Pol., Juni 1931; ein vorläufiger Bericht ist in Nature **127**, 890, 1931 erschienen.

[2]) Vgl. z. B. R. Mecke, Handb. d. Phys. XXI, 595, 1929.

[3]) R. Mulliken, Nature **113**, 489, 1924.

Dublettstruktur der Bandenlinien als Isotopieeffekt zu deuten, was etwas später von Frerichs und Mecke[1]) bestätigt wurde. Im Falle des Quecksilberhydrids bekommt man z. B. für die 200- und 201-Isotope $\delta = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$, was sehr klein — und etwa 20 mal kleiner als im Falle des Kupferhydrids ist. Da aber das Quecksilber sechs Isotope in verhältnismäßig größeren Mengen enthält, so vergrößert sich diese Zahl für die äußersten Isotope (198 und 204) bis $\delta = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$, was schon auf die Möglichkeit hinweist, den Isotopieeffekt durch die Verbreiterung der Bandenlinien festzustellen.

Die Untersuchungen wurden auf die Gruppe der HgH-Banden: 4520, 4394, 4219 und 4017 Å beschränkt. Die Linien dieser Banden, deren genaue Analyse von Hulthén[2]) durchgeführt wurde, haben sich auf den Gitteraufnahmen, außer denen, auf welchen die Banden abbrechen, als vollkommen scharf ergeben; darum mußte eine Anordnung benutzt werden, die größeres Auflösungsvermögen als die Gitter besitzt. Die angewandte endgültige Apparaturanordnung war folgende: das Licht einer Quecksilberbogenlampe wurde mittels einer Linse in ein annähernd paralleles Bündel verwandelt und nach Durchgang durch ein Glansches Prisma auf die Vorderfläche einer Lummer-Gehreckeschen Platte geworfen. Die entstandenen Interferenzstreifen wurden mittels einer achromatischen Linse von 35 cm Brennweite auf dem Spalt eines mittelgroßen Glasspektrographen abgebildet. Ein Teil des Bogenlichtes fiel nach Durchgang durch ein rechtwinklig ablenkendes Prisma auf den Spalt eines Monochromators, was die Konstanz der Emissionsbedingungen des Bogens (maximale Intensität der HgH-Banden) visuell zu überwachen gestattete.

Der Wasserstoff wurde mittels eines Platinpalladiumröhrchens in den Quecksilbervakuumbogen eingeführt; es hat sich ergeben, daß optimale Emissionsbedingungen der HgH-Banden bei Einlassen von 1 bis 2 mm Wasserstoff und Verkleinerung der Elektrodenkühlung (Vergrößerung der Dampfdichte des Quecksilbers) zu erhalten sind, was in Übereinstimmung mit den quantitativen Angaben von Sołtan[3]) für die Oszillationsentladungen ist. Der Bogen brannte bei ungefähr 5 Amp.; von Zeit zu Zeit mußte man wegen der Druckerniedrigung (clean up) frischen Wasserstoff einführen.

Wegen der langen Expositionsdauer mußte die Temperaturkonstanz der Lummerplatte gesichert werden. Zu diesem Zweck wurde eine Anordnung benutzt, die von Rafałowski[4]) zu seinen Untersuchungen im

[1]) R. Frerichs u. R. Mecke, Die Naturwissensch. **12**, 812, 1924.
[2]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925.
[3]) A. Sołtan, C. R. Soc. Pol. de Phys. **7**, 69, 1926.
[4]) S. Rafałowski, C. R. Soc. Pol. de Phys. im Erscheinen.

hiesigen Laboratorium angefertigt wurde. Diese Anordnung besteht aus einem Korkgehäuse, dessen Temperatur mittels elektrischer Stromheizung geregelt und etwas höher als die Zimmertemperatur gehalten wurde. Die Temperaturkonstanz wurde mittels eines Thermometers, dessen Skalenteile 0,02° C entsprechen, kontrolliert. Die angewandten Lummerplatten waren zwei Hilgersche Quarzplatten von 3,92 und 6,89 mm Dicke und 13 und 20 cm Länge. Da die längere Platte größeres Auflösungsvermögen hat, so wurde sie am meisten angewandt. Das Auflösungsvermögen der kürzeren Platte ist zu klein, um die weiter besprochene Komplexstruktur der HgH-Bandenlinien aufzulösen, deshalb wurde sie nur zu Kontrollversuchen benutzt. Es wurde die zur Plattenfläche parallel schwingende Komponente (elektrischer Vektor) des Bogenlichtes benutzt.

Schon die ersten Aufnahmen, die mittels einer kurzbrennweitigen achromatischen Linse erhalten wurden, haben gezeigt, daß die HgH-Bandenlinien stark verbreitert erscheinen. Da aber wegen der Breite des Spaltes (0,05 bis 0,07 mm) und der Kleinheit der Dispersion des Spektrographen große Vorsicht gegen eine Überlappung der Interferenzpunkte verschiedener Bandenlinien geboten ist, so wurden nach den Hulthénschen Tabellen (l. c.) diejenigen Bandenlinien aufgesucht, die sicher getrennt auf den Aufnahmen erscheinen. Dies war nur in den von den Bandenköpfen entfernten Gebieten möglich, so daß alle weiteren Angaben auf diese Gebiete sich beziehen. Erstaunlicherweise aber traten alle diese Linien gleich stark verbreitert hervor (0,03 bis 0,04 Å), obwohl die Quecksilberlinien scharfe Interferenzstreifen ergaben (0,01 Å). Daß dies nicht der gesuchte Isotopieeffekt ist, ist aus Tabelle 1 ersichtlich, wo die nach der Formel (A) berechneten Breiten verschiedener HgH-Bandenlinien mitgeteilt sind. Die in dieser und den nachfolgenden Tabellen angegebenen Linienbezeichnungen sind der Arbeit von Hulthén (l. c.) entnommen, wobei Rücksicht auf die Berichtigungen und Ergänzungen von Kapuściński und Eymers[1]) genommen wurde.

Tabelle 1.

Bande	Liniennummer	Breite mÅ
4520	Q_2 8	34
4394	Q_2 15	13
	Q_2 16	11
4219	Q_2 14	5
	Q_2 18	1
	Q_2 22	9
4017	Q_2 20	14

[1]) W. Kapuściński u. J. G. Eymers, ZS. f. Phys. **54**, 246, 1929.

Da die anomalen Verbreiterungen einen neuen unerwarteten Effekt darstellten, wurden die Untersuchungen fortgesetzt und einige Aufnahmen bei sehr sorgfältiger Temperaturüberwachung gemacht. Die maximalen Temperaturschwankungen während der sechsstündigen Expositionsdauern überstiegen nicht $\pm 0{,}06^{0}$ C; diese waren durch spontane Spannungsschwankungen oder Zimmertemperaturschwankungen hervorgerufen und wurden dadurch teilweise kompensiert, daß nach einem bestimmten Thermometerausschlag ein entgegengesetzter Ausschlag für kurze Zeit aufrechterhalten wurde. Die Temperaturschwankungen der Lummerplatte wurden infolgedessen wahrscheinlich viel kleiner.

Eine Vergrößerung einer unter solchen Versuchsbedingungen erhaltenen Aufnahme ist in Fig. 1 dargestellt; einige der Bandenlinien, die

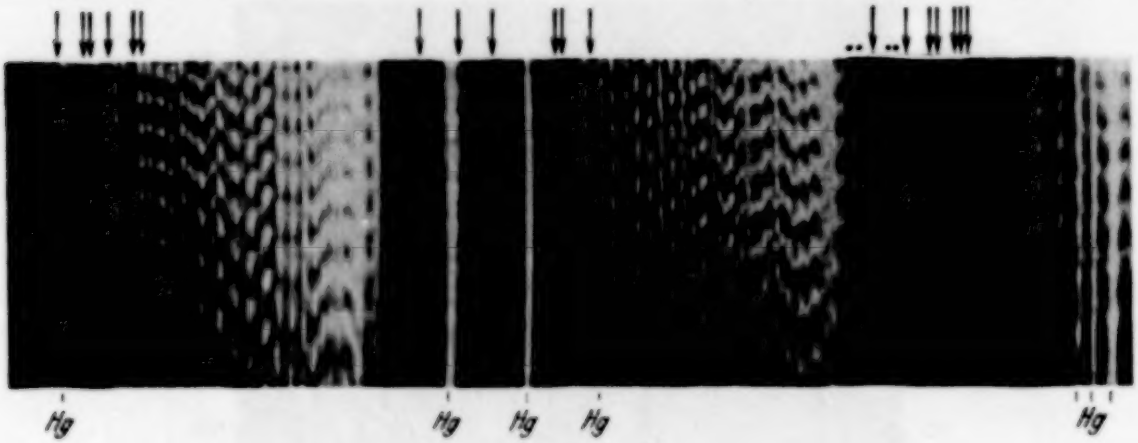


Fig. 1.

sich mit anderen sicher nicht überlagern, sind mit einem Pfeil bezeichnet. Die einzelnen Interferenzpunkte sind aber nicht ganz leicht zu sehen, weil bei der starken Vergrößerung die Plattenkontraste eine Verminderung erfahren haben. Obwohl das Auflösungsvermögen der Lummerplatte infolge der Temperaturschwankungen nicht völlig ausgenutzt werden konnte, ist aus der Aufnahme ersichtlich, daß jede Bandenlinie in mindestens zwei Komponenten zerfällt. Die zwei schwächsten Quecksilberlinien sind einfach; die zwischen den entsprechenden Interferenzpunkten sich befindenden Komplexstrukturen gehören naheliegenden Bandenlinien an. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten ist qualitativ in der Fig. 2 dargestellt; dies ist ein Mikrophotogramm der Q_2 18-Linie (4017 Å-Bande), deren drei Komponenten mit Strichen bezeichnet sind. Die Anwesenheit einer vierten schwachen Komponente (?) ist unsicher, weil die letztere in diesem Falle von der schwachen P_2 24-Linie, die die Q_2 18-Linie begleitet, stammen kann.

Wegen der Intensitätsunterschiede ist auch wahrscheinlich die Zahl der Komponenten, die bei verschiedenen Bandenlinien beobachtet wurde, verschieden; die ganz schwachen Linien erscheinen als Dubletts, die stärkeren als Tripletts, bei sehr starken Linien scheinen Spuren einer vierten (langwelligen) Komponente hervorzutreten. Es wurde keine einfache Bandenlinie gefunden. In der Tabelle 2 wurden die Bandenlinien zusammengestellt, deren komplexe Struktur nachgewiesen werden konnte; die Vertikalreihe 1 enthält die Dubletts, in der Vertikalreihe 2 befinden sich die Linien, die sehr schwache Spuren einer dritten (kurzwelligen) Komponente zeigen, weiter in der dritten die Tripletts, und in der vierten die Tripletts mit sehr schwachen Spuren einer

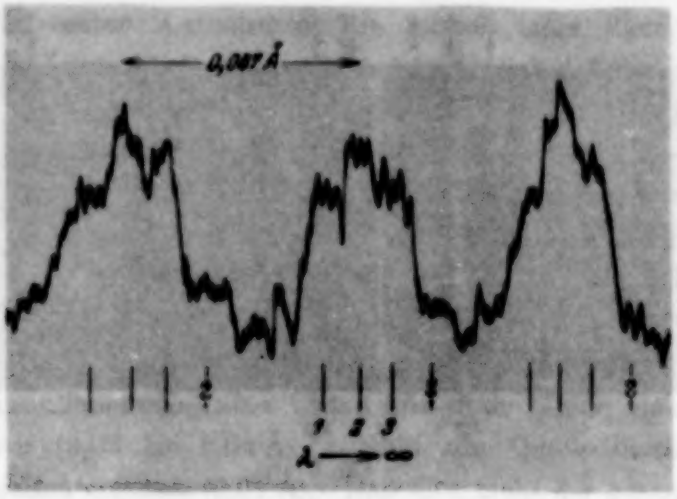


Fig. 2.

vierten Komponente. Die mit einem Stern bezeichneten Linien haben eine etwas verwaschene Struktur, die teilweise von einem kontinuierlichen Hintergrund (starke Linienverbreiterung?) zu stammen scheint. Einige recht nahe beieinanderliegende Bandenlinien konnten in der Tabelle 2 berücksichtigt werden, da ihre Interferenzbilder zwischeneinander liegen. Es bleiben noch die Besonderheiten in Tabelle 2 zu erwähnen.

Die Schärfe der Linienkomponenten nimmt in der Reihenfolge der Banden 4017, 4219, 4394, 4520 Å stark ab. Fünf Bandenlinien sind so stark verbreitert, daß sie keine Interferenzstreifen ergeben; dies sind die R_2 9-Linie der 4520-Bande und die Q_2 17-, R_1 16-, Q_2 18- und R_1 17-Linien der 4394 Å-Bande (die letzteren vier sind in der Fig. 1 mit Punkten bezeichnet). Die letzten zwei erscheinen auch auf direkten Aufnahmen (ohne Lummerplatte) bei 0,01 mm breitem Spektrographenspalt verbreitert. Es

ist bekannt, daß diese Verbreiterung der letzten Linien jeder Bande sich durch das Labilwerden des HgH-Moleküls erklärt; die vorletzten Linien aber (z. B. die R_1 15 und Q_2 16 der 4394 Å-Bande) weisen eine völlig normal scharfe Komplexstruktur auf.

Tabelle 2.

Bande	1	2	3	4
4520			Q_2 8*	
4394			R_1 12	Q_2 15
			R_1 13	Q_2 16
			R_2 13	R_2 15
			R_1 14*	
			R_1 15	
			R_2 16	
4219	Q_2 14*	P_2 21	Q_1 18	Q_2 18
		R_1 17	Q_2 15	Q_2 19
		P_2 23	R_2 14	
		R_1 20	P_2 22	
		R_2 19	Q_1 21	
			R_2 16	
			Q_1 22	
			R_2 17	
			R_2 18	
			Q_2 21	
			Q_2 22	
			Q_2 23*	
4017	R_1 18	R_1 21	Q_2 17	Q_2 20
	Q_1 24	R_2 20	R_2 14	
	R_2 18	R_1 22	Q_2 18	
	R_1 20	R_2 21	R_2 15	
			R_2 16	
			R_2 17	
			R_1 19	
			R_2 19	
			Q_2 23	
			Q_2 24	
			Q_2 25	
			R_2 22*	
			Q_2 26	

Die folgenden paarweise aneinanderliegenden Bandenlinien ergeben durch Überlappung der Interferenzbilder fünffache Komplexstrukturen: Q_1 19 und Q_2 16, R_1 22 und R_2 21 (4219-Bande), R_1 17 und Q_1 23, P_2 25 und Q_2 19 (4017-Bande); ein Linienpaar Q_1 22 und R_1 16 (4017 Bande) ergibt vierfache Struktur. Die Linien R_2 19 und Q_1 24 (4219 Bande) ergeben ein Triplett auf starkem kontinuierlichen Hintergrund; wahrscheinlich ist R_2 19 ein Triplett, Q_1 24 dagegen ist sehr stark verbreitert (keine Interferenzstreifen feststellbar).

Einen starken kontinuierlichen Hintergrund und verwaschene Struktur zeigt die R_2 11-Linie der 4394-Bande; sie ist ungefähr $^3/_2$mal breiter als die weiter nach kurzen Wellenlängen liegende R_2 13-Linie.

Was den Intensitätsunterschied der kurzwelligen Komponente und des starken Dubletts betrifft, so scheint dieser nach visueller Beobachtung des Negativs in der 4017-Bande unabhängig vom Bandenzweig, dagegen in den anderen Banden (4394 und 4219) für den Q_2-Zweig kleiner als für die R_2- und P_2-Zweige zu sein. Diese Beobachtung kann aber eine subjektive Fehlerquelle haben, weil die Linien der Q_2-Zweige stärker als die anderen sind.

Die Komponentenabstände einiger Bandenlinien wurden auf dem Komparator ausgemessen und daraus nach Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Dispersion der Lummerplatte die Wellenlängenabstände $\Delta\lambda$ berechnet. Die erhaltenen Zahlenwerte in mÅ sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Bande	Liniennummer	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{23}$	$\Delta\lambda_{34}$	Bande	Liniennummer	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{23}$	$\Delta\lambda_{34}$
4520	Q_2 8	20	20		4017	R_2 15	18	15	
4394	Q_2 16	19	19	22		R_1 16	17	15	
	R_2 15	21	19			Q_2 20	17	16	16,5
	R_2 16	20	19			R_1 19	16	16	
4219	P_2 21		16			R_2 18		16	
	P_2 22		15			R_1 20		15	
	Q_2 19	16	17	18		R_2 19	17	16	
	Q_2 21	18	16			R_1 21		16	
	Q_2 22	18	18			Q_2 23	18	16	
	Q_2 23	20	17			Q_2 24	17	19	
						Q_2 25	18	18	

Wegen der Unschärfe der Komponenten sind die Messungen wenig genau, so daß die zweite Dezimale unsicher ist. Man bemerkt eine regelmäßige Zunahme der $\Delta\lambda_{12}$ in der Bande 4219 und der $\Delta\lambda_{23}$ in der Bande 4017 Å; es ist aber möglich, daß die Verschiedenheit der Meßwerte nur eine Fehlerstreuung darstellt. Wenn man die $\Delta\lambda$-Werte der verschiedenen Banden miteinander vergleicht, so bemerkt man eine Abnahme nach kurzen Wellenlängen hin, die bewirkt, daß die Wellenzahldifferenzen $\Delta\nu$ annähernd konstant bleiben. Es scheint also ein Fall vorzuliegen, in dem ein Elektronenterm des HgH-Moleküls eine Ausfpaltung zeigt, der ein Analogon der Hyperfeinstruktur der Atomspektren darstellt.

Es entsteht die Frage, welchen Ursprung die gefundene Aufspaltung haben kann. Zuerst ist an das magnetische Moment des H-Kernes zu

denken, das durch die beiden Einstellungsmöglichkeiten die Aufspaltung der Elektronenterme des HgH-Moleküls bewirken könnte. Es wäre dann ein Fall vorhanden, der der Hyperfeinstruktur des Thalliumbogenspektrums analog wäre; der Elektronenübergang $^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$ müßte in drei Komponenten zerfallen, von denen die mittlere die stärkste sein müßte[1]). Der Verfasser (l. c.) hat gezeigt, daß die vier geradzahligen 198-, 200-, 202- und 204-Quecksilberisotope keine Kernmomente, dagegen das 199-Isotop ein Kernmoment $^1/_2$ und das 201-Isotop ein Kernmoment $^3/_2$ haben[2]). Es würde dann das starke Triplett den geradzahligen Quecksilberisotopen, die vierte Komponente (und vielleicht noch andere mit dem starken Triplett überlagerte) den ungeradzahligen Isotopen zuzuschreiben sein. Die HgH-Moleküle der ungeradzahligen Isotopen müßten zweimal so viel Komponenten wie die der geradzahligen aufweisen, weil es zwei Einstellungsmöglichkeiten für die Hg- und H-Kerne gibt (parallele und antiparallele Einstellung der Kernmomente). Was die Abnahme der Komponentenschärfe in der Reihenfolge der Banden 4017 bis 4520 Å betrifft, so ist sie wahrscheinlich nicht nur dem Massenisotopieeffekt zuzuschreiben (weil in diesem Falle die größte Schärfe die Linien der Bande 4219 Å haben müßten, vgl. Tabelle 1), sondern auch durch das immer stärkere Labilwerden des HgH-Moleküls zu erklären.

Es drängt sich aber noch eine andere Erklärung der gefundenen Hyperfeinstruktur auf. Wie der Verfasser (l. c.) gezeigt hat, haben die geradzahligen (wahrscheinlich auch die ungeradzahligen) Quecksilberisotope etwas verschiedene elektrische Kernfelder, was eine Aufspaltung von 0,01 Å (0,16 cm^{-1}) der 2537 Å-Resonanzlinie hervorruft. Die Verschiedenheit der Kernfelder der Hg-Atome könnte eine Verschiedenheit der Termwerte des HgH-Moleküls hervorrufen, welche die festgestellte Aufspaltung der HgH-Bandenlinien (0,10 cm^{-1}) bedingt. Es ist aber noch das deformierende Feld des H-Kerns zu berücksichtigen, so daß von vornherein über diesen elektrischen Isotopieeffekt nichts bestimmtes gesagt werden kann. Da bisher keine Untersuchungen über die Hyperfeinstrukturen in den Bandenspektren vorliegen, so ist vielleicht eine Klärung des hier skizzierten Fragenkomplexes von der Untersuchung der Struktur der Linien

---

[1]) Vgl. z. B. die Fig. 6 der Arbeit von E. Back u. J. Wulff, ZS. f. Phys. **66**, 31, 1930.

[2]) Etwas später wurde diese Zuordnung durch die Arbeiten von H. Schüler und J. E. Keyston (Die Naturwissensch. **19**, 676, 1931) und von K. Murakawa (Scientific Papers of the Inst. of Phys. and Chem. Research, Tokyo, **16**, 243, 1931) bestätigt.

anderer HgH-Banden und auch der Banden des Cadmium- und Zinkhydrids zu erwarten, weil die Cadmiumisotope verschiedene Kernmomente, aber keine elektrischen Isotopieeffekte zeigen, die Zinkisotope dagegen in beider Hinsicht einfach erscheinen (wenn man von sehr schwachen, von Mohammad und Sharma[1]) in der Hyperfeinstruktur der Zinkatomlinien festgestellten Komponenten absieht). Es würden auch Untersuchungen über die Zeemaneffekte für die Trennung der elektrischen und magnetischen Isotopieeffekte von größter Wichtigkeit sein.

Zum Schluß sei mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. C. Białobrzeski, für sein lebhaftes Interesse an dieser Arbeit wärmstens zu danken. Auch bin ich Herrn Prof. R. Mecke in Heidelberg für seine interessanten Bemerkungen zum herzlichsten Dank verpflichtet.

Warschau, Physikalisches Laboratorium der Gesellschaft d. Wiss.

[1]) W. Mohammad u. P. N. Sharma, Phil. Mag. **12**, 726, 1931.

(Vorläufige Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem.)

Elastische Querdehnungen und räumliche Spannungen bei Einkerbungen.

Von **W. Kuntze** in Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1931.)

Elastische Querdehnungsmessungen an einem schematischen System gekerbter Zugproben aus Stahl. Berechnung der Längs- und Querdehnungszahlen für den gefährlichen Querschnitt aus den elastischen Konstanten und der relativen Kernfläche. Ermittlung der räumlichen Spannungen im Kernquerschnitt. Einfluß von Kräftereaktionen auf die elastischen Dehnungen. Bedeutung für die Hypothesen des Versagens der Werkstoffe.

Elastische Dehnungsmessungen quer zum äußeren Kraftangriff an gekerbten Zugproben sind noch nicht ausgeführt worden. Die üblichen Messungen in Richtung der angreifenden Kraft haben hauptsächlich den Zweck, für eine Einkerbung bestimmter Gestalt die ungleichmäßige Verteilung der Spannungen über dem gefährlichen Querschnitt nachzuprüfen. Querdehnungsmessungen erlauben hingegen einen Einblick in die Veränderlichkeit des räumlichen Spannungszustandes infolge wechselnder Kerbform.

Elastische Formänderungen. Für genannten Zweck genügt die Untersuchung an einzelnen praktisch wiederkehrenden Kerbformen nicht. Zweckmäßig ist eine Reihe von Kerbproben mit planmäßig verstärkter Kerbwirkung, die bei Zunahme der Kerbtiefe erzeugt wird, wobei der Probenquerschnitt wegen des Vorteils der Symmetrie kreisrund ist. Hinsichtlich der Kerbform scheiden die meist untersuchten kreisförmigen Kerben — obgleich diese theoretische Anhaltspunkte geben — sowie die rechteckigen Kerben aus, weil sie sich bei zunehmender Kerbtiefe nicht proportional gestalten lassen. Den Vorteil der Proportionalität bietet dagegen die dreieckige Spitzkerbe (Fig. 2). Die Verhältnisse erinnern an die Ludwiksche Kegelhärteprobe[1]), bei welcher mit zunehmender Eindrucktiefe stets Eindrücke von dreieckigem Querschnitt auftreten, die wegen ihrer Ähnlichkeit eine konstante Härtezahl ergeben; der Kugeleindruck liefert mit zunehmender Eindruck-

[1]) W. Kuntze u. G. Sachs, Eindruckvorgänge in Metallen (G. Sachs, Spanlose Formung der Metalle), Berlin J. Springer, 1931, S. 96—127; Mitt. d. d. Materialprüf., Sonderheft 16, S. 96—127, 1931.

tiefe unähnliche Eindruckquerschnitte. Elastizitätstheoretische Ansätze in der Behandlung der Dreieckskerbe sind wie bei allen unstetigen Querschnittsübergängen nicht möglich; hierauf soll zugunsten des größeren Vorteils der Ähnlichkeitswirkung und des Systems in der Untersuchung verzichtet werden. Mit Hilfe sorgfältig spitzenzentrierter Einspannungen wurde ein biegender Einfluß bestmöglichst vermieden.

Zunächst sollen die elastischen Querdehnungen im gekerbten Probenquerschnitt ermittelt werden. Die ungleichmäßige Verteilung der elastischen Dehnungen über den Querschnitt ist bei Proben mit kreisrundem Querschnitt nicht meßbar. Ihr Vorhandensein bei Einkerbungen ist zur Genüge nachgewiesen worden. Die erhöhte elastische Anspannung im Kerbengrund

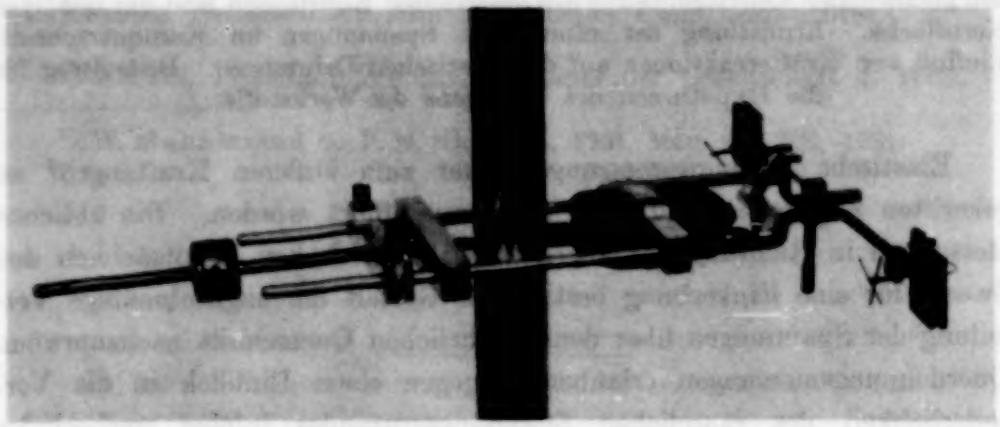


Fig. 1. Querdehnungsmesser. Etwa $^1/_2$ natürliche Größe.

kann als ein Vorauseilen der Beanspruchung gegenüber den anderen Querschnittsteilen betrachtet werden. Solange das Hookesche Gesetz zutrifft, beeinträchtigt die unterschiedliche Spannungsverteilung die Richtigkeit der zu ermittelnden Spannungs-Dehnungsgesetze keineswegs, da ja den meßbaren mittleren Dehnungen im Querschnitt stets meßbare mittlere Spannungen entsprechen.

Die Querdehnungen wurden mit einer Vorrichtung nach Fig. 1 bei einer Genauigkeit bis zu 10^{-6} cm (d. i. das 20-fache der üblichen Genauigkeit bei Martensschen Spiegeln) ermittelt[1]). In dem Apparat wurden reibende Bewegungen streng vermieden und die Übersetzung der Querschnittsänderungen lediglich mittels eines einzigen Schneidenprismas mit Spiegel auf optischem Wege erzeugt. Die Gesamtdrehungen des Apparates wurden durch Beobachtungen an einem festen Spiegel herauskorrigiert.

[1]) Der Apparat wurde vom Mechaniker Herrn F. Lange in den Werkstätten des Amtes angefertigt.

Die Dehnungskurven sind in Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Die elastischen Dehnungen ergeben sich aus der Tangente im Fußpunkt an die Kurven,

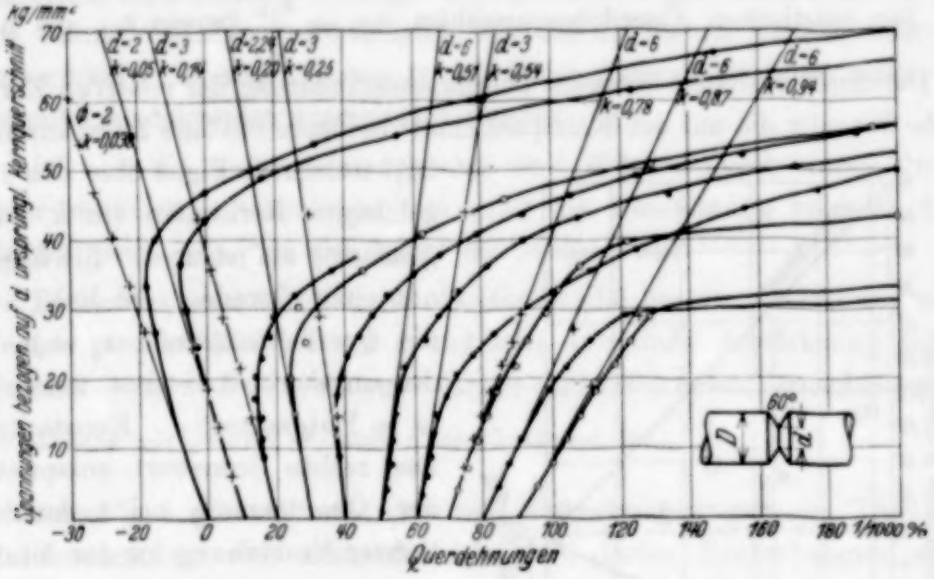


Fig. 2. Querdehnungen im Kernquerschnitt gekerbter Zugproben aus Stahl *R* (0,61 % C, 0,53 % Mn, 0,26 % Si, 0,23 % Cr).

○ ● = Gesamtdehnungen, + = elastische Dehnungen nach Vorrecken und Entlasten gemessen, $k = \frac{d^2\pi/4}{D^2\pi/4}$ = relative Kernfläche.

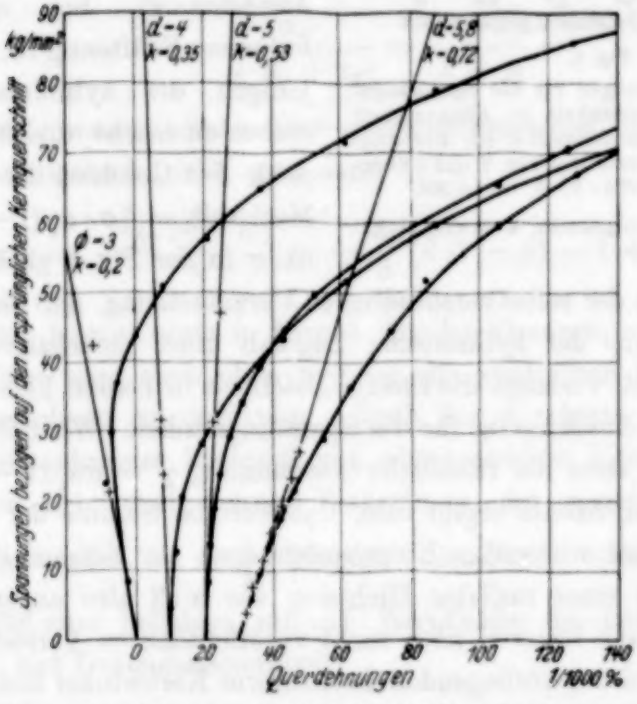


Fig. 3. Querdehnungen im Kernquerschnitt gekerbter Zugproben. Bezeichnungen wie Fig. 2, Werkstoff wie Fig. 2, jedoch vor dem Einkerben bis zur Höchstlast vorgereckt.

sie sind wie in der Fig. 2 und 3 angegeben, durch Entlastungsmessungen festgelegt worden.

Die elastischen Querdehnungszahlen $\alpha_{qk} = \frac{\varepsilon_{qk}}{\sigma}$ (worin ε_{qk} die auf die Durchmessereinheit bezogene Durchmesseränderung der relativen Kernfläche k und σ die auf den Kernquerschnitt bezogene mittlere Zugspannung ist), wurden in Fig. 4 über den zugehörigen Kerbtiefen (in k ausgedrückt) aufgetragen. Sie liegen auf einer Geraden, die links auf die Querdehnungszahl $\alpha_q = \mu \cdot \alpha_l$ des ungekerbten Stabes zustrebt (μ = Poissonsche Konstante). Der rechte Grenzwert entspricht der Querdehnung bei gedachter tiefster Einkerbung bis zur Stabachse. Seine extrapolierte Größe ergab einen Zahlenwert, der den dritten Teil der elastischen Kompressibilität χ' (in diesem Falle Ausdehnung) bei einachsigem äußeren Kräfteangriff, also derjenigen des zylindrischen Zugstabes ausmacht und ist demnach nach den Gesetzen der elastischen Mechanik $= \frac{1}{3}\sigma \cdot \alpha_l (1 - 2\mu)$ (worin σ in der Fig. 4 gleich Eins gesetzt ist). Unter der selbstverständlichen Voraussetzung, daß die Kerbzugprobe ebenso wie der zylindrische Zugstab unter einachsigem äußeren Kraftangriff steht, verlangt die Energiegleichheit in beiden Fällen dasselbe Maß räumlicher Ausdehnung für die Spannungseinheit. Wir haben also im Kernquerschnitt stets die räumliche Ausdehnung $\chi' = \sigma\alpha_l (1 - 2\mu)$.

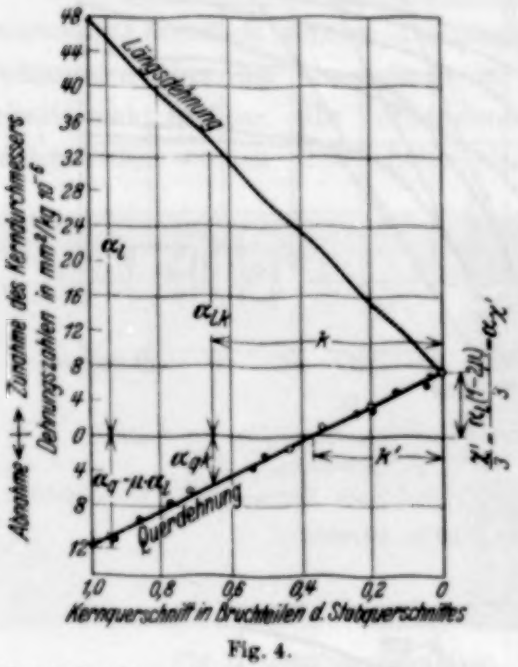


Fig. 4.

Elastische Querdehnungen für die Spannungs- und Kerndurchmessereinheit in Abhängigkeit vom relativen Kernquerschnitt k bei Kerbzugproben. Dehnungswerte aus Fig. 2 und 3 übernommen. $\alpha_l = 47{,}4 \cdot 10^{-6}$, $\mu = 0{,}264$.

○ = bis Höchstlast vorgereckt, ● = ungereckt.

Ein einfacher Ansatz ergibt nun, daß sich die Summe der am halben Stabumfang radial wirkenden Einzelspannungen zur Summe ihrer Komponenten in nur einer radialen Richtung wie $\pi : 2$ also angenähert wie $3 : 2$ verhält. Nach neueren noch nicht veröffentlichten Versuchen lassen sich außerdem bei der vorliegenden Probenform Kerbwinkel und Kerbtiefe in ihrer Wirkung nach bestimmten Regeln ersetzen, und zwar verhält sich dann die zahlenmäßige Einwirkung der Kerbe auf die Querdehnungen bei

einem Kerbwinkel von 0^0 zu derjenigen bei einem Winkel von 60^0 wie $180 : (180 - 60)$, also ebenfalls wie $3 : 2$. Mithin können die in Fig. 4 angegebenen experimentellen Längs- und Querdehnungen unmittelbar in den drei Raumrichtungen eines Würfels wirkend angesehen werden, falls der Kerbwinkel $= 0^0$ angenommen wird. Unter diesen Annahmen sollen die Versuche im folgenden ausgewertet werden.

Ist nun die lineare Querdehnung eines Würfels gleich einem Drittel seiner räumlichen Ausdehnung, so muß die Ausdehnung kubisch, d. h. allseitig gleich sein, wie sich leicht nachweisen läßt:

Bezeichnet man nämlich die allseitig gleiche lineare Ausdehnung eines Würfels von der Kante l mit x und seine räumliche Ausdehnung mit χ, so muß $(l + x)^3 - l^3 = \chi$ sein, und daraus ergibt sich unter Vernachlässigung der Glieder mit x^2 und x^3, weil x sehr klein ist, $x = \frac{\chi}{3}$.

Aus Fig. 4 erkennt man, daß bei Einkerbungen geringer Tiefe der Kerndurchmesser sich zusammenzieht, bei tiefen Einkerbungen unter der Zugbelastung wächst. Bei einer relativen Kernfläche k' ist keinerlei Durchmesseränderung, sondern nur Längsdehnung vorhanden. Dieser Querschnitt läßt sich für jeden Werkstoff aus seinen Elastizitätskonstanten errechnen, es folgt aus einer einfachen Proportion in Fig. 4

$$k' = \frac{\alpha_{\chi'}}{\mu \cdot \alpha_l + \alpha_{\chi'}} = \frac{1 - 2\mu}{1 + \mu}.$$

Für die Querdehnung pro Spannungs- und Durchmessereinheit bei beliebiger relativer Kernfläche k erhält man dann

$$\alpha_{qk} = -\frac{\alpha_{\chi'}(k - k')}{k'} = -\frac{\alpha_l}{3}[k(1 + \mu) - 1 + 2\mu]. \qquad (1)$$

k und k' sind hierbei stets in Bruchteilen des Gesamtquerschnitts auszudrücken. Nun sind auch ohne weiteres die elastischen Längsdehnungen im Kernquerschnitt zu ermitteln. Nach Fig. 4 müssen sie vom linken Wert α_l (nichtgekerbter Zustand) mit abnehmendem Kernquerschnitt bis zum rechten Grenzwert tiefster Einkerbung, der wegen des kubischen Spannungszustandes $\alpha_{\chi'} = \frac{\chi'}{3}$ beträgt, geradlinig verlaufen. Daraus folgt nun für eine beliebige relative Kernfläche die Längsdehnung pro Spannungs- und Durchmessereinheit:

$$\alpha_{lk} = \alpha k - \alpha_{\chi'}(k + 1) = \frac{\alpha_l}{3}[2k(1 + \mu) + 1 - 2\mu]. \qquad (2)$$

Räumlicher Spannungszustand. Es wurde nachgewiesen, daß im Grenzfall tiefster Einkerbung der kubische Spannungszustand herrscht, weil den allseitig gleichen elastischen Dehnungen allseitig gleiche Spannungen entsprechen müssen.

Wir wollen nun sehen, wie groß für alle Einkerbungstiefen die räumlichen Kräfte am Kernquerschnitt $\frac{d^2\pi}{4}$ sind, wenn derselbe mit der äußeren linearen Kraft $P = \sigma \cdot \frac{d^2\pi}{4}$ belastet wird. Da am Kernquerschnitt ein winkelförmiger Querschnittsübergang auftritt, sind genaue elastizitätstheoretische Ansätze nicht möglich. Und doch können wir auf Grund der Messungen zu einem befriedigenden Ergebnis kommen. Unter Zuhilfenahme der, aus der elastischen Mechanik gebotenen Gesetze[1]) ergeben sich für den räumlichen Spannungszustand:

$$\sigma_x = 2G\left(\varepsilon_x + \frac{\chi \cdot \mu}{1 - 2\mu}\right), \tag{3a}$$

$$\sigma_y = \sigma_z = 2G\left(\varepsilon_z + \frac{\chi \cdot \mu}{1 - 2\mu}\right), \tag{3b}$$

worin $G = \frac{1}{2\alpha_l (1 + \mu)}$ der Gleitmodul, $\chi = \alpha_l (1 - 2\mu)(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)$ die räumliche Ausdehnung ist. ε und σ bezeichnen die Dehnungen bzw. Spannungen in den durch die Indizes x, y, z gekennzeichneten drei Richtungen. In unserem Falle sei σ_x die Längsspannung, während $\sigma_y = \sigma_z$ die Querspannungen bedeuten. Weiter kennen wir für den vorliegenden Fall die räumliche Ausdehnung, sie beträgt für alle Kerbtiefen $= \sigma \cdot \alpha \cdot (1 - 2\mu)$, während $\varepsilon_x = \alpha_{lk} \cdot \sigma$ und $\varepsilon_z = \alpha_{qk} \cdot \sigma$ ist, wobei σ immer als die auf den Kernquerschnitt wirkende mittlere Spannung anzusehen ist. Setzen wir diese Werte unter Berücksichtigung von Gleichung (1) und (2) in die Gleichungen (3) ein und führen die Rechnung für die Spannung $\sigma = 1$ durch, so ergibt sich

$$\sigma_x = \frac{1}{\alpha_l (1 + \mu)}\left[\frac{2}{3}\alpha_l k (1 + \mu) + 1 - 2\mu + \frac{\alpha_l (1 - 2\mu) \cdot \mu}{1 - 2\mu}\right],$$

$$\sigma_x = \frac{2k + 1}{3} \tag{4a}$$

und

$$\sigma_z = \frac{1}{\alpha_l (1 + \mu)}\left[-\frac{1}{3}\alpha_l k (1 + \mu) - 1 + 2\mu + \frac{\alpha_l (1 - 2\mu)\,\mu}{1 - 2\mu}\right],$$

$$\sigma_z = \frac{1 - k}{3}, \tag{4b}$$

[1]) A. u. L. Föppl, Drang und Zwang I, 1920, S. 24.

oder

$$\sigma_z = \frac{1-k}{2k+1} \cdot \sigma_x. \tag{5}$$

Nach Gleichung (4a) wird die räumliche Spannung σ_z kleiner als die Spannung σ im Kernquerschnitt. Sucht man sich dieses Ergebnis nach Fig. 5 mit Hilfe eines im Kraftlinienfelde liegenden Würfels, auf dessen drei Seitenpaaren die Kräfte σ_x, $\sigma_y = \sigma_z$ und σ_z wirken mögen, zu veranschaulichen, so findet man bald als erklärende Tatsache, daß in einigem Abstand vom Kernquerschnitt das Kraftlinienfeld weniger dicht ist, und aus dem überstehenden Material herrührende Kraftlinien seitlich auf den

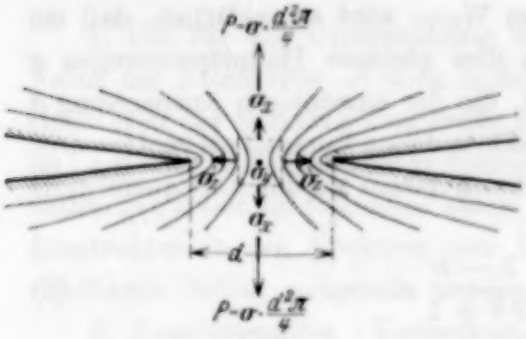


Fig. 5.
Entstehung des räumlichen Spannungszustandes (σ_x, σ_y, σ_z) im Kraftfeld einer äußerlich mit $P = \sigma \cdot \frac{d^2\pi}{4}$ linear beanspruchten Kerbzugprobe.

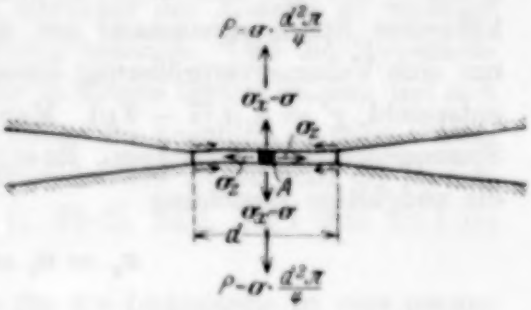


Fig. 6.
Entstehung der Reaktionen σ_z im Kernquerschnitt einer äußerlich mit $P = \sigma \cdot \frac{d^2\pi}{4}$ linear beanspruchten Kerbzugsprobe.

gedachten Würfel einströmen[1]). Dieser Inhomogenität des Spannungsfeldes tragen also die in den Gleichungen (3a) und (3b) angezogenen elastischen Gesetze dadurch Rechnung, daß $\sigma_z < \sigma$ wird.

Da der durch Gleichung (5) festgelegte Spannungszustand auf Grund der Messungen im Kernquerschnitt ermittelt wurde, so muß er natürlicherweise im Kernquerschnitt selbst auftreten, und zwar ist der Spannungszustand allein durch das Verhältnis der Spannungen σ_z zu σ_x gegeben, deren aus Gleichung (4a) und (4b) ermittelte absolute Größen von keinem praktischen Wert sind, da beide ja nicht unmittelbar im gefährlichen Querschnitt auftretend ermittelt wurden und die genaue Lage dieser, eine Komplexwirkung ausdrückenden, Spannungen nicht bekannt ist. Daß nun im Kernquerschnitt die Spannung σ erreicht werden kann, ohne im übrigen Spannungs- und Energiezustand zu stören, soll im folgenden erörtert werden.

---

[1]) Vgl. Th. Wyss, Die Kraftfelder in festen elastischen Körpern. Berlin, J. Springer, 1926.

Zu diesem Zweck betrachten wir ein kleines Teilchen A im Kernquerschnitt und stellen uns den Kernquerschnitt als sehr dünne Platte vor, die an beiden Flächen mit starren Einspannteilen fest verbunden ist und mit der Spannung σ axial beansprucht wird (Fig. 6). Am Teilchen A greifen dann wegen der Starrheit der Einspannung seitliche Kräfte an, die von entgegengesetzt gerichteten gleichen Kräften der starren Einspannung im Gleichgewicht gehalten werden. Sie erreichen im Grenzfall tiefster Einkerbung wegen des gemessenen kubischen Spannungszustandes den Wert σ. Diese seitlichen Spannungen wirken aber nicht energievermehrend, da sie nur innere Reaktionen auf Kosten der von außen hinzugefügten Energie darstellen. Auf diese Weise wird es erklärlich, daß ein kubischer Spannungszustand mit den drei gleichen Hauptspannungen σ nur eine Volumenvergrößerung erzeugt, die der einachsigen Anspannung σ entspricht, $\chi' = \alpha_l \sigma (1 - 2\mu)$. Man könnte diesen Zustand als *reaktionären Spannungszustand* bezeichnen. Es ergibt sich daraus für den Kernquerschnitt die endgültige Beziehung

$$\sigma_y = \sigma_z = \frac{1-k}{2k+1}\,\sigma. \tag{6}$$

Schlußfolgerung. Am eingekerbten Körper oder im inhomogenen Kraftfeld sind die das Materialteilchen beanspruchenden Kräfte im Vergleich zu den elastischen Dehnungen größer als im homogenen Kraftfeld, weil ein Teil der räumlichen Kräfte nur Reaktionen, aber keine Energieerzeuger sind. In solchen Fällen lassen also elastische Messungen keinen unmittelbaren Schluß auf die Größe der Spannungen zu.

Die Kenntnis der räumlichen Spannungen an einem schematischen Probensystem wie dem vorliegenden ist von praktischer Bedeutung, weil sie bei gleichzeitiger Kenntnis der Festigkeitswerte dieser Proben eine Kritik des Versagens im räumlichen Spannungszustand zuläßt und eine entwicklungsfähige Methode zur Ermittlung des Schub-Normalspannungsgesetzes ermöglicht.

Untersuchungen über die Hyperfeinstruktur von Spektrallinien.

Von **Kiyoshi Murakawa** in Tokio.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1931.)

Es wurde die Hyperfeinstruktur in den Spektren von Pb I, Pb II, Zn I, Mg I und Sn I untersucht. Der Wert des Kerndrehimpulses $I = 0$ für Pb_{208} und Pb_{206} und $I = {}^1/_2$ für Pb_{207} ist bestätigt. Zn, Mg und Sn haben den Kerndrehimpuls $I = 0$.

1. Die für die Untersuchung der Struktur der Materie so wichtige Natur der Atomkerne ist noch nicht genug bekannt. Daß die Hyperfeinstrukturen der Spektren eine große Rolle in diesem Gebiet spielen, hat sich im Laufe der Zeit immer mehr herausgestellt. Im Anschluß an diese Untersuchungen sollen im folgenden einige experimentelle Daten über die Hyperfeinstruktur in den Spektren von Pb I, Pb II, Zn I, Mg I und Sn I im sichtbaren Gebiet mitgeteilt werden.

2. *Experimentelles.* Vorbedingung für die Lichtquelle ist eine genaue Kenntnis der störungsfreien Hyperfeinstrukturkomponenten. Es wurde eine Röhre nach Schüler[1]) benutzt. Als Spektralapparat standen eine 7,4 mm dicke Lummer-Gehrcke-Platte aus Quarz und ein Hilgersches 35plattiges Stufengitter zur Verfügung. Die erste hat ein größeres Auflösungsvermögen als das letztere, aber in bezug auf Intensität tritt sie hinter das letztere zurück, weil bei Benutzung der ersten mindestens die Hälfte des nutzbaren Lichtes durch einen Polarisationsapparat verlorengeht. Weiter ist das obengenannte Stufengitter günstiger, wenn wir die Intensitäten der Komponenten von λ 4058 von Pb I bestimmen wollen (siehe unten). Das Stufengitter wurde also in den meisten Fällen benutzt.

3. Pb. Eine Sn-Legierung mit 4% Pb wurde zur Darstellung der Pb-Lichtquelle verwendet. Während die Versuche im Gange waren, erschien eine kurze Notiz von Kopfermann[2]), welcher die Linien $\lambda\lambda$ 4058 (Pb I), 4242 (Pb II), 4245 (Pb II) und 5373 (Pb II) mit Hilfe eines Fabry-Perot-Etalons eingehend studiert hat. Er benutzt gewöhnliches Blei sowie auch Uranblei und kommt zu dem Schluß, daß die obengenannten Linien aus je vier Komponenten bestehende Hyperfeinstruktur zeigen, und Pb_{206} und Pb_{208} den Kerndrehimpuls $I = 0$, Pb_{207} $I = {}^1/_2$ haben. Unabhängig

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **59**, 149, 1930.
[2]) H. Kopfermann, Die Naturwissensch. **19**, 400, 1931.

von ihm ordnete auch Verfasser $I = 0$ dem Pb_{208} und Pb_{206} und $I = {}^1/_2$ dem Pb_{207} zu. Unsere experimentellen Daten weichen aber von denen Kopfermanns etwas ab. So findet Kopfermann vier Komponenten in λ 4058, Verfasser dagegen deutlich fünf. Kopfermann gibt noch keine Einzelheiten an, so daß ein weitgehender Vergleich seiner und unserer Resultate unmöglich ist.

λ 4057,83 (Pb I) ($6p^2\,{}^3P_2 - 6p\,7s\,{}^3P_1$)[1]. Diese Linie ist die einzige im sichtbaren Gebiet liegende Pb I-Linie, die meßbare Hyperfeinstruktur zeigt. Sie besteht aus fünf scharfen Hyperfeinkomponenten, wie es in Fig. 1 dargestellt ist.

Alle diese Komponenten erschienen eng zusammen in der Stufengitteraufnahme, so daß die Intensitätsangabe zuverlässig war. Um die Intensitäten

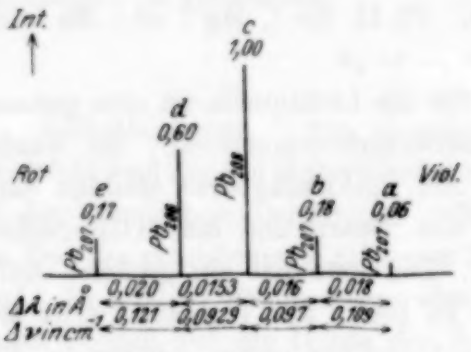


Fig. 1.
Hyperfeinstruktur von Pb λ 4058 Å.

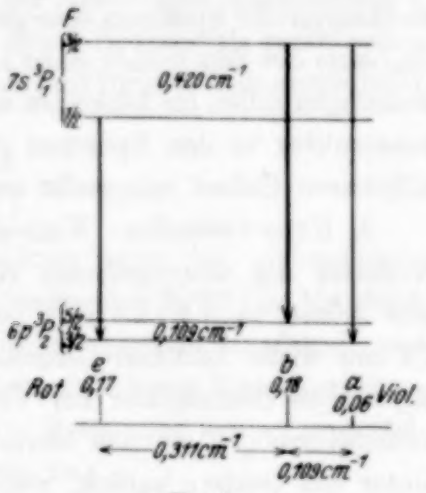


Fig. 2.
Niveauschema der Hyperfeinstruktur von Pb_{207} λ 4058 Å.

genau messen zu können, wurde das Stufengitter so benutzt, daß es für die Komponente von λ 4058 eine Minimumaufstellung gab.

Wenn wir diese Komponenten so gruppieren wollen, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten mit dem von Aston[2]) angegebenen Isotopenmischungsverhältnis möglichst genau zusammenfällt, so wählen wir eindeutig c, $a + b + e$, d als Pb_{208}, Pb_{207} bzw. Pb_{206}.

Aston: $Pb_{208} : Pb_{207} : Pb_{206} = 7 : 3 : 4 = 1 : 0{,}43 : 0{,}57$.

Verf.: $Pb_{208} : Pb_{207} : Pb_{206} = 1 : 0{,}41 : 0{,}60$.

---

[1]) Für die Multiplettstruktur des Bleibogenspektrums verweisen wir auf: H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926.

[2]) F. W. Aston, Nature **120**, 224, 1927.

Die Übereinstimmung des Intensitätsverhältnisses Pb_{208}/Pb_{206} von Aston und Verfasser ist so gut, daß die Richtigkeit der Zuordnung von d und c zu Pb_{208} bzw. Pb_{206} kaum bezweifelt werden kann, wenn auch Pb_{208} und Pb_{206} nicht getrennt untersucht werden. Pb_{208} und Pb_{206} bestehen also aus je einer Linie. Man schließt daraus auf den Wert des Kerndrehimpulses $I = 0$ für Pb_{208} und Pb_{206}.

Für die große Isotopenverschiebung kann die Differenz der Rydbergkonstanten für Pb_{208} und Pb_{206}, die für λ 4058 nur den Effekt von der Größenordnung von 0,0007 cm^{-1} haben kann, mit Sicherheit nicht verantwortlich gemacht werden. Die Ursache ist vielleicht die Verschiedenheit der elektrischen Momente der Pb_{208}- und Pb_{206}-Kerne.

In bezug auf Pb_{207} können wir das in Fig. 2 dargestellte Termschema konstruieren. Jeder Term spaltet also in zwei Hyperfeinstrukturterme auf. Wir schließen daraus auf den Wert des Kerndrehimpulses $I = {}^1/_2$ für Pb_{207}.

λ 4244,99 (Pb II) ($6\,d\,{}^2D_{5/2} - 6\,f\,{}^2F_{7/2}$)[1]. Die Wellenlängen der Hyperfeinkomponenten sind in der folgenden Tabelle, die stärkste Komponente als Null, angegeben.

Tabelle 1.

Janicki[2]		Verfasser		
$\Delta\lambda$	I	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	I
+ 0,0775 Å	3	+ 0,0759 Å	— 0,421 cm^{-1}	4
+ 0,0370	2	+ 0,0379	— 0,210	6
0,000	1	0,000	0,000	10
— 0,0517	4	— 0,0506	+ 0,281	3

Die Übereinstimmung mit Janicki ist gut. Es muß betont werden, daß hier die Intensitätsangabe nur eine Schätzung ist.

Faßt man die bei 0,000 und + 0,0379 Å liegenden Linien als Pb_{208}- bzw. Pb_{206}-Komponenten auf, so erhalten wir nur zwei Linien, die bei + 0,0759 Å und — 0,0506 Å liegen, als die Pb_{207}-Komponenten. Da der Abstand dieser beiden Linien 0,702 cm^{-1} mit dem in λ 5372,11 gewonnenen 0,964 cm^{-1} nicht übereinstimmt, können wir die Feinstruktur von $6\,f\,{}^2F_{7/2}$ als unaufgelöst klein und die Aufspaltung von $6\,d\,{}^2D_{5/2}$ gleich 0,702 cm^{-1} annehmen. Der große Isotopenverschiebungseffekt ist überraschend.

---

[1]) Für die Multiplettstruktur von Pb II verweisen wir auf: H. Gieseler, ZS. f. Phys. **42**, 265, 1927.

[2]) L. Janicki, Ann. d. Phys. **19**, 36, 1906.

λ 4386,57 (Pb II) ($6\,d\,^2D_{3/2} - 6\,f\,^2F_{5/2}$). Die Auflösung ist schlecht, weil beide Linien nach den Innenseiten diffus sind. Sie läßt keine Deutung zu.

Tabelle 2.

$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	I
+ 0,0218 Å	− 0,113 cm^{-1}	8
0,000	0,000	10

λ 5372,11 (Pb II) ($b\,\overline{^2D_{5/2}} - 6\,f\,^2F_{7/2}$). Da einige Komponenten schwach photographiert wurden, sind die von Janicki angegebenen Wellenlängen weit überlegen. Die Intensitätsangabe ist hier nur eine Schätzung.

Tabelle 3.

$\Delta\lambda$ nach Janicki	$\Delta\nu$ hieraus	I
+ 0,1663 Å	− 0,576 cm^{-1}	4
+ 0,0794	− 0,275	6
0,000	0,000	10
− 0,1119	+ 0,388	3

In analoger Weise wie bei λ 4244,99 können wir die bei 0 und 0,0794 Å liegenden Linien als Pb_{208}- bzw. Pb_{206}-Linien auffassen. $b\,\overline{^2D_{5/2}}$ hat die Aufspaltung 0,964 cm^{-1}.

Der Isotopenverschiebungseffekt ist auch hier erheblich groß.

4. Zn. Dies Element ist bereits häufig untersucht worden. Wali Mohammad und Scharma[1]) haben neuerdings die Hyperfeinstruktur einiger Linien publiziert. Wood[2]) fand, daß die Linie λ 2138,6 ($4\,s\,^1S_0 - 4\,p\,^1P_1$) zweifach ist. Verfasser hat die folgenden Linien untersucht: $\lambda\lambda$ 6362,37 ($4\,p\,^1P_1 - 4\,d\,^1D_2$), 6238,00 ($4\,p\,^1P_1 - 4\,d\,^3D_2$), 4810,53 ($4\,p\,^3P_2 - 5\,s\,^3S_1$), 4722,16 ($4\,p\,^3P_1 - 5\,s\,^3S_1$), 4680,20 ($4\,p\,^3P_0 - 5\,s\,^3S_1$).
Alle diese Linien erwiesen sich als einfach und scharf. Wenn der Zn-Kern von Null verschiedenen Drehimpuls hätte, so würden Hyperfeinstrukturen in diesen Linien wahrnehmbar sein, wie es bei den entsprechenden Linien des Cd der Fall ist. Zn hat also den Kerndrehimpuls $I = 0$. Da die Terme $4\,s\,^1S_0$ nicht aufspalten können und die Einfachheit von $4\,p\,^1P_1$ bei des Verfassers Experiment absolut gesichert wurde, läßt sich die von Wood beobachtete Zweifachheit von λ 2138,6 ($4\,s\,^1S_0 - 4\,p\,^1P_1$) durch Selbstumkehr, die bei der Grundlinie auch wahrscheinlich ist, erklären.

---

[1]) Wali Mohammad u. N. Scharma, Phil. Mag. **10**, 916, 1930.
[2]) R. W. Wood, ebenda **2**, 611, 1926.

5. Mg. Die folgenden Linien wurden untersucht, und alle Linien wurden als sehr scharf und einfach befunden.

$\lambda\lambda$ 5711,09 ($3p\ ^1P_1 - 5s\ ^1S_0$), 5183,67 ($3p\ ^3P_2 - 4s\ ^3S_1$), 5172,70 ($3p\ ^3P_1 - 4s\ ^3S_1$), 5167,38 ($3p\ ^3P_0 - 4s\ ^3S_1$), 4571,15 ($3s\ ^1S_0 - 3p\ ^3P_1$).

Mg hat also den Kerndrehimpuls $I = 0$ wie Zn.

6. Sn. Sn hat im sichtbaren Gebiet nur eine starke Linie:

$$4524{,}74\ (5p\ ^1S_0 - 6s\ ^1P_1).$$

Diese Linie erschien scharf und einfach, wie es von Janicki[1]) beobachtet wurde. Da $^1S_0$ nicht aufspalten kann und die Linie $5p\ ^1S_0 - 6s\ ^1P_1$ einfach ist, muß $6s\ ^1P_1$ einfach sein. Sn hat also den Kerndrehimpuls $I = 0$.

Tokio, The Institute of Physical and Chemical Research, Juli 1931.

---

[1]) L. Janicki, l. c.

Über Lösungen der Gravitationsgleichungen Einsteins.

Von **Gerhard Haenzel** in Berlin.

(Eingegangen am 29. September 1931.)

Aus der letzthin von St. Jolles synthetisch abgeleiteten Theorie der Involutionen auf der linearen Strahlenkongruenz ergeben sich für den Verfasser die Mittel zu einer sehr elementaren Beschreibung der beiden Raumzeitstrukturen Einsteins und de Sitters und zur anschaulichen Kennzeichnung ihrer charakteristischen Unterschiede abweichend von dem bisherigen Wege.

Für die Entwicklung der allgemeinen Relativitätstheorie haben zwei Weltstrukturen eine bedeutungsvolle Rolle gespielt. Jede von ihnen geht auf eine andere Lösung der Gravitationsfeldgleichungen Einsteins zurück. Die eine dieser Lösungen rührt von Einstein her, die andere von de Sitter. Die diesbezüglichen Untersuchungen bedienen sich vorwiegend der Tensorrechnung und vermeiden es meist, ein geometrisches Modell der Weltstruktur zu entwerfen. Im folgenden soll gezeigt werden, wie man auf Grund einfacher liniengeometrischer Ansätze jene beiden Raumzeitstrukturen konstruktiv erzeugen und ihre charakteristischen Unterschiede kennzeichnen kann.

1. Die de Sitter-Lösung führt auf ein Bogenelement von der Form[1]):

$$ds^2 = -dr^2 - R^2 \sin^2 \frac{r}{R}\left[d\psi^2 + \sin^2\psi \cdot d\Theta^2\right] + \cos^2 \frac{r}{R} c^2 dt^2, \quad \text{(I)}$$

mit r, ψ, Θ, t als Veränderliche. Dieses Bogenelement kommt durch die Substitutionen:

$$x_{\mathrm{I}} = R \sin \frac{r}{R} \cos\psi, \qquad x_{\mathrm{II}} = R \sin \frac{r}{R} \cdot \sin\psi \cdot \sin\Theta,$$

$$x_{\mathrm{III}} = R \sin \frac{r}{R} \cdot \sin\psi \cdot \cos\Theta, \quad x_{\mathrm{IV}} = R \cos \frac{r}{R} \cdot \mathfrak{Sin} \frac{ct}{R},$$

$$x_{\mathrm{V}} = R \cos \frac{r}{R} \cdot \mathfrak{Cof} \frac{ct}{R}$$

auf die einfache Form:

$$ds^2 = dx_{\mathrm{I}}^2 + dx_{\mathrm{II}}^2 + dx_{\mathrm{III}}^2 - dx_{\mathrm{IV}}^2 + dx_{\mathrm{V}}^2,$$

d. h. die de Sitter-Lösung läßt sich auf eine pseudosphärische Raumstruktur im Vierdimensionalen zurückführen und eine starre Kollineation

[1]) A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1918, S. 270, Gl. (1) u. (2); siehe auch F. Klein, Gött. Nachr., Dezember 1918; W. de Sitter, Month. Not., November 1917.

führt die Hyperfläche $x_{\mathrm{I}}^2 + x_{\mathrm{II}}^2 + x_{\mathrm{III}}^2 - x_{\mathrm{IV}}^2 + x_{\mathrm{V}}^2 = 0$ in sich über. Durch diese Aussage ist aber die de Sitter-Welt noch nicht erschöpfend gekennzeichnet.

2. Eine starre Kollineation der pseudosphärischen Raumstruktur hat drei reelle dreidimensionale Deckräume, deren jeder in sich übergeht. Sorgen wir dafür, daß einer von ihnen, Δ_0, durch $x_{\mathrm{III}} = 0$ charakterisiert wird und führen in ihm ein:

$$\varrho x_1 = x_{\mathrm{I}} + i x_{\mathrm{II}}, \quad \varrho x_2 = x_{\mathrm{IV}} + x_{\mathrm{V}}, \quad \varrho x_3 = x_{\mathrm{I}} - i x_{\mathrm{II}}, \quad \varrho x_4 = x_{\mathrm{IV}} - x_{\mathrm{V}},$$

so geht in ihm durch die starre Bewegung das strahlenlose Hyperboloid H^2: $x_1 x_3 - x_2 x_4 = 0$ in sich über. Das durch die starre Kollineation gleichfalls festbleibende Koordinatentetraeder ist ein Tangentialtetraeder von H^2 und hat zwei reelle Gegenkanten, nämlich den Strahl s, von dem aus sich die reellen Tangentialebenen $x_2 = 0$, $x_4 = 0$ an H^2 anlegen, und den Strahl t, Schnitt der beiden konjugiert imaginären Tangentialebenen $x_1 = 0$, $x_3 = 0$. Die starre Kollineation läßt jede der ∞^1 Flächen des F^2-Büschels:

$$F^2(\lambda), \quad x_1 x_3 - \lambda \cdot x_2 x_4 = 0 \quad (-\infty \cdots \lambda \cdots +\infty) \qquad \text{(II)}$$

einzeln fest. Alle diese Flächen zweiter Ordnung haben s, t zu reziproken Polaren. Mit besonderem Vorteil läßt sich für die weitere Beschreibung der Raumstruktur die hyperbolische lineare Kongruenz C_t^s verwenden, welche die Strahlen s, t zu Leitgeraden hat. Ihre ∞^2 mit s und t inzidenten Strahlen werden mittels homogener Linienkoordinaten p_{ik} durch die Doppelgleichung gekennzeichnet:

$$p_{13} = p_{24} = 0.$$

Die ∞^1 Flächen des F^2-Büschels $F^2(\lambda)$ paaren die ∞^2 Strahlen von C_t^s involutorisch, indem sie je zwei Kongruenzstrahlen g, g' als reziproke Polaren einander zuweisen, was sich analytisch ausdrückt durch:

$$-\frac{\lambda}{4} p_{12} = p'_{12}, \quad +\frac{\lambda}{4} p_{14} = p'_{14}, \quad +\frac{\lambda}{4} p_{23} = p'_{23}, \quad -\frac{\lambda}{4} p_{34} = p'_{34}. \qquad \text{(III)}$$

Eine solche Verwandtschaft nennt man eine „sekundäre Involution“ [1]) auf der linearen Kongruenz C_t^s.

3. Nach allen diesen Vorbereitungen wird die Zeitmessung eingeführt durch:

$$\vartheta = c \ln \frac{x_2}{x_4} = c \ln \frac{x_{\mathrm{IV}} + x_{\mathrm{V}}}{x_{\mathrm{IV}} - x_{\mathrm{V}}}.$$

---

[1]) St. Jolles, Mathem. ZS. **27**, 427, 1927. Für die analytischen Formeln siehe G. Haenzel, Crelles Journ. **166**.

Dadurch läuft die Betrachtung des dreidimensionalen Raumes Δ_0 auf die Beobachtung einer ruhenden (höchstens in sich verschiebbaren) Ebene im Verlauf der Zeit hinaus. Zu einem vorgegebenen Zeitpunkt ϑ gehört nämlich jetzt die Ebene

$$\delta = x_2 - e^{\frac{\vartheta}{c}} \cdot x_4 = 0,$$

d. h. die (räumlich) ruhende Ebene δ muß für alle Zeit durch die Leitgerade $s\,(x_2 = x_4 = 0)$ von C_l^s gehen und der Ablauf der Zeit wird sich durch eine Drehung von δ um s dartun. Sind z. B. δ_1, δ_2 die Lagen von δ zu den Zeiten ϑ_1, ϑ_2, so bestimmt das Zeitintervall $\vartheta_2 - \vartheta_1$ diejenige Drehung, die δ_1 in δ_2 überführt. Sie heiße die zum Zeitintervall $\vartheta_2 - \vartheta_1$ gehörige „temporäre Kollineation". Die beiden Ebenen $x_2 = 0$, $x_4 = 0$ stellen zwei zeitliche Grenzlagen dar, die in endlicher reeller Zeit nicht erreicht werden können. Der in endlicher reeller Zeit zugängliche Raumteil liegt zwischen ihnen, und die Ebene δ trägt für alle Zeit eine (zeitlich veränderliche) elliptische Maßbestimmung. Dementsprechend sind alle ganz zwischen $x_{IV} = + x_V$ und $x_{IV} = - x_V$ verlaufenden dreidimensionalen Räume elliptisch, d. h. der sich im Laufe der Zeit um die Ebene $x_{IV} = 0$, $x_V = 0$ drehende dreidimensionale de Sitter-Raum ist geschlossen und trägt eine zeitlich veränderliche elliptische Maßbestimmung.

Im Verlauf der Zeit geht sowohl jede Fläche des F^2-Büschels:

$$F^2\,(\lambda), \quad x_1 x_3 - \lambda \cdot x_2 x_4 = 0, \quad -\infty \cdots \lambda \cdots +\infty$$

als auch jede Ebene des Ebenenbüschels durch t:

$$t\,(\varkappa), \quad x_1 + \varkappa \cdot x_3 = 0, \quad -\infty \cdots \varkappa \cdots +\infty$$

in sich über. Hat also ein gegebener Punkt die homogenen Koordinaten $p_1 \cdots p_4$, so beschreibt er ruhend die Weltlinie:

$$x_1^2 - \left(\frac{p_1^2}{p_2 p_4}\right) x_2 x_4 = 0.$$

4. Ein von Einstein gegen die de Sitter-Lösung erhobener Einwand[1]) nimmt hier eine rein geometrische Gestalt an. Soll eine Lösung nur dann als befriedigend anerkannt werden, wenn für alle Punkte im Endlichen die Feldgleichungen gelten, so darf die zugehörige Determinante der Potentiale $g_{\mu\nu}$ nirgends im Endlichen Null werden. Die Determinante hat bei de Sitter den Wert:

$$|g_{\mu\nu}| = - R^4 \sin^4 \frac{r}{R} \sin^2 \psi \cos^2 \frac{r}{R}.$$

[1]) Die in Anm. 1, S. 798, genannte Abhandlung Einsteins, S. 271.

Hier erscheint sie in der Form:

$$|g_{\mu\nu}| = \frac{1}{R^2}(x_{\mathrm{I}}^2 + x_{\mathrm{II}}^2 + x_{\mathrm{III}}^2)(x_{\mathrm{II}}^2 + x_{\mathrm{III}}^2)(x_{\mathrm{IV}}^2 - x_{\mathrm{V}}^2).$$

Sie verschwindet also für die beiden Leitgeraden s, t der linearen Kongruenz C_1^2, nämlich für:

$$t \quad x_{\mathrm{I}} = x_{\mathrm{II}} = x_{\mathrm{III}} = 0 \quad \text{und} \quad s \quad x_{\mathrm{III}} = x_{\mathrm{IV}} = x_{\mathrm{V}} = 0.$$

5. Eine Reihe grundlegender Untersuchungen Einsteins weisen der Welt räumlich gleichfalls eine elliptische Struktur, zeitlich ein parabolisches Verhalten zu. Diese Struktur läßt sich in entsprechender Form veranschaulichen wie vorhin diejenige der de Sitter-Welt. Ruht eine Ebene δ zu gegebener Zeit und kann sie im Laufe der Zeit nur in sich verschoben werden, so ist ihre Bewegung einerseits eine elliptische Drehung um einen Punkt C von δ. Als Bahnlinien der einzelnen Punkte fungieren elliptische Kreise um C. Sie sind bekanntlich die ∞^1 Kegelschnitte eines Kegelschnittbüschels und berühren einander in zwei konjugiert imaginären Punkten der Polare c von C im polaren Felde der Maßbestimmung. Andererseits drückt sich der Verlauf der Zeit durch Parallelverschiebung von δ in der Normalenrichtung aus. Dabei beschreibt C eine Zeitgerade t_c. Die ∞^1 Durchmesser der elliptischen Kreise um C beschreiben die ∞^2 Strahlen einer linearen Kongruenz. Ihre eine Leitgerade ist t_c, die andere s_∞ liegt unendlich fern in der Richtung von δ. Eine solche lineare Kongruenz heißt „helikoidisch“[1]). Die ∞^1 elliptischen Kreise um C beschreiben im Laufe der Zeit ∞^1 quadratische Zylinder. Die Weltlinien der ∞^2 Punkte von δ werden durch ihre in δ von C ausgehenden Radienvektoren auf diesen Zylindern ausgeschnitten.

6. Zusammenfassend läßt sich feststellen: Die starre de Sitter-Kollineation ist dadurch charakterisiert, daß sie eine hyperbolische lineare Kongruenz C_1^2 in sich überführt und auf dieser eine sekundäre Involution der Kongruenzstrahlen (III). Die lineare Kongruenz bedingt die Zeitmessung, der dreidimensionale Raum, in dem sie liegt, wird von einer ruhenden Ebene δ im Verlauf der Zeit durch Drehung um die Leitgerade s beschrieben, wobei durch s auch die beiden Grenzebenen der unendlich fernen Vergangenheit und Zukunft gehen. (Diese beiden Ebenen trennen je zwei durch III einander zugeordnete Strahlen harmonisch.) Die Weltlinien der ruhenden Punkte sind die Kegelschnitte, die von den Ebenen durch die Leitgerade t aus den Flächen des Flächenbüschels II heraus-

[1]) St. Jolles, l. c., S. 449.

geschnitten werden. Die Zeitdifferenz zweier Weltpunkte ist proportional dem ln vom Doppelverhältnis, das die durch die beiden Punkte gehenden Kongruenzstrahlen mit den beiden Grenzebenen der unendlich fernen Vergangenheit und Zukunft bilden. Die beiden Leitgeraden s, t sind singuläre Stellen, auf ihnen verschwindet die Potentialdeterminante, auf s wird auch die Zeitmessung unbestimmt.

Auch in der Einstein-Welt ist die Zeitdifferenz zweier Weltpunkte durch die beiden mit ihnen inzidenten Kongruenzstrahlen einer linearen Kongruenz bestimmt; diese beiden Strahlen sind die von den beiden Weltpunkten auf die Zeitgerade t_c gefällten Lote und die Zeitdifferenz ist dem Abstand ihrer auf t_c liegenden Fußpunkte proportional. Alle solche Lote gehören einer helikoidischen Kongruenz an. In der Gegenüberstellung dieser helikoidischen Kongruenz in der Einstein-Welt und jener hyperbolischen Kongruenz C_t^s in der de Sitter-Welt drücken sich die charakteristischen Unterschiede beider Weltstrukturen aus.

Ein auf innerer Diffusion beruhendes Flimmerphotometer.

Von **Luigi Piatti** in Pavia.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Oktober 1931.)

Es wird ein Flimmerphotometer beschrieben, welches auf der inneren Diffusion des Lichtes im Paraffin beruht. Das Photometerfeld wird vom Gemisch der beiden zu vergleichenden Lichtquellen beleuchtet, dessen prozentuale Zusammensetzung periodisch mit der Zeit wechselt und in einem bestimmten Augenblick eine gleichmäßige Beleuchtung und Färbung des Feldes hervorbringt. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Apparates sind: gute Empfindlichkeit, direkte Anwendung auch bei den stärksten Lichtquellen, längere Beobachtungsmöglichkeit ohne Ermüdung des Auges.

1. Die immer mehr fortschreitende Verwendung farbiger Lichtquellen, sowohl für Reklamezwecke wie für Beleuchtung und Dekoration von Räumen und Gebäuden, hat in letzterer Zeit das Interesse an dem Problem der heterochromen Photometrie wesentlich gesteigert und ihm eine außerordentlich große praktische Bedeutung verliehen.

Unter Berücksichtigung dieser Entwicklung hielt ich es für angebracht, das von mir bereits 1927[1]) beschriebene Flimmerphotometer, welches auf der inneren Diffusion des Paraffins beruht, sowohl optisch als mechanisch zu verbessern, damit es den praktischen Bedürfnissen besser entspreche. Da der neue Apparat meine Erwartungen erfüllt hat, will ich ihn hierunter näher beschreiben.

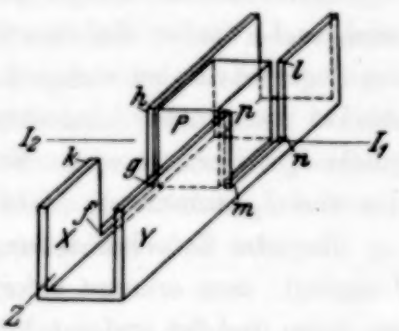


Fig. 1.

2. Das kleine Parallelepipedon P (Fig. 1) besteht aus bestem, weißem und hartem homogenen Paraffin mit geebneten, auf einem gespannten, mit Xylol getränkten Tuch polierten Flächen. Setzen wir dies in eine rechteckige, oben und an den Enden offene, metallische Führung, in deren Längsseiten X und Y zwei rechteckige Aussparungen $fghk$ und $mnlp$ ausgeschnitten wurden, die unter sich und den Seitenflächen des Paraffinstückes gleich sind. Die Seiten gh der einen und mp der anderen Aussparung befinden sich genau auf derselben Schnittebene der Führung, die beiden

[1]) Luigi Piatti, Rend. Lomb. Scienz. Letter. **60**, 609, 1927.

Ausschnitte auf den gegenüberliegenden Seiten, bezogen auf die genannte Schnittebene.

Während das Paraffinparallelepipedon feststeht, kann sich die Führung XY parallel zu ihren unteren Kanten und zu den Längskanten des Paraffinprismas hin und her bewegen. Wir wollen daher die genannte Führung einen „Läufer" nennen. Die Weite der Bewegung nach jeder Seite entspricht der Breite mn der beiden seitlichen Aussparungen.

Fig. 1 stellt die gegenseitige Lage des Paraffinstückes zum Läufer XY dar, wenn letzterer eine der Endstellungen erreicht hat. Beobachtet man das Paraffinstück P in der Richtung des Pfeiles Z längs des Läufers, so läßt der Ausschnitt $mnlp$ die rechte Fläche des Prismas P vollkommen frei. Befindet sich nun vor dieser Fläche eine Lichtquelle I_1, so wird jene in der gezeichneten Stellung voll beleuchtet und auf der vorderen Fläche des Prismas P wird nur das von I_1 ausgehende Licht erscheinen, auch wenn auf der gegenüberliegenden linken Seite eine zweite Lichtquelle I_2 aufgestellt ist, denn aus der gezeichneten Lage geht hervor, daß die linke Seite des Streuers P ganz durch die Wand X des Läufers XY verdeckt ist.

Wenn aber der Läufer aus der oben beschriebenen Lage heraus bewegt wird, und zwar so, daß das Segment mp der Wand Y in die jetzige Lage des Segments ln zu stehen kommt, so wird die rechte Seite des Paraffinstückes vollkommen verdeckt, während die linke Seite ganz von der Lichtquelle I_2 beleuchtet wird. Von der vorderen Fläche des Prismas wird nur das von I_2 stammende Licht ausgehen.

In jeder Zwischenstellung sind die rechte und linke Fläche teilweise freigelegt: man erkennt sofort, daß die Summe der freien Flächeninhalte der einen und der anderen Fläche gleich dem gesamten Flächeninhalt jeder Fläche ist, und außerdem der bloßgelegte Teil der einen der beiden Flächen und der verdeckte Teil der anderen Fläche in bezug auf die von uns beobachtete vordere Seite die gleiche Lage inne haben.

Wir setzen voraus, daß die Stärke des Paraffinstückes (d. h. seine Abmessung in der Richtung I_1, I_2) genügend klein ist, so daß die beobachtete vordere Fläche vom Auge als gleichmäßig beleuchtet empfunden wird, wenn man nur eine der beiden seitlichen Flächen beleuchtet. Dies trifft in befriedigendem Maße bei einer Stärke von 12 mm zu, besonders wenn die Führungen X und Y des Läufers innen gut versilbert sind und als Spiegel wirken.

Wenn unter diesen Umständen die Lichtquellen I_1 und I_2 gleiche Farbe haben und auf der rechten und der linken Fläche des Paraffinstückes zwei Beleuchtungen i_1 e i_2 gleicher Intensität hervorrufen, so wird sich

auf der Vorderseite des Paraffinstückes P bei wechselnder Bewegung des Läufers XY immer dieselbe Helligkeit ergeben, welche in irgend einer der beiden Endstellungen bei feststehendem Läufer beobachtet wird, d. h. wenn irgend eine der beiden Seitenflächen von P voll beleuchtet wird.

Unter diesen Voraussetzungen wird — trotz der Bewegung der Führung XY — auf der Vorderseite des Paraffinstückes kein Flimmern wahrzunehmen sein, gleichgültig, mit welcher Frequenz die Wechselbewegung erfolgt. Das Flimmern setzt aber sofort ein — vorausgesetzt, daß besagte Frequenz nicht allzuhoch sei —, wenn die Beleuchtungen i_1 und i_2 verschieden gemacht werden, z. B. durch Verschieben der Lichtquellen.

Wenn ferner I_1 und I_2 verschieden gefärbtes Licht aussenden, erhält man für jeden Wert von i_1 einen einzigen und genau bestimmten Wert i_2, bei dem bei geeigneter Frequenz der Wechselbewegung des Läufers XY das Flimmern verschwindet.

Da die diffuse Fortleitung des Lichtes durch das weiße Paraffin keinen selektiven Charakter[1]) trägt, so ist die photometrische Beziehung zwischen i_1 und i_2 beim Verschwinden des Flimmerns diejenige, welche die Anhänger des Flimmerverfahrens für alle Auswirkungen als Gleichheit bezeichnen.

3. Es ist hier nicht der Ort, die langwierigen Auseinandersetzungen über die Berechtigung des Flimmerphotometerverfahrens in der heterochromen Photometrie und über die Übereinstimmung oder den Unterschied der Messungsergebnisse mit den aus dem Gleichheitsverfahren erhaltenen aufzugreifen, welch letzteres grundsätzlich natürlicher, aber von sehr geringer Genauigkeit ist.

Meinerseits glaube ich versuchsweise ermittelt zu haben[2]), daß die hauptsächlichsten Einwendungen physiologischen Ursprungs, welche früher gegen die Anwendung des Flimmerverfahrens erhoben wurden, hinfällig werden, wenn man ein auf der Mischung der Farben beruhendes Instrument benutzt, wie es hier beschrieben wurde; und daß beide Verfahren: jenes mit Flimmerphotometer und das des Gleichheitsverfahrens, in den Genauigkeitsgrenzen des zweitgenannten Verfahrens — welches, wie bereits erwähnt, grundsätzlich wenig genau ist — gleiche Ergebnisse liefern, wenn nur bei beiden das Auge unter vollkommen gleichen Umständen gebraucht wird.

---

[1]) Die Unabhängigkeit des Fortleitungskoeffizienten von der Wellenlänge ermittelte ich mit Hilfe des Spektralphotometers von Lummer und Brodhun (siehe bezeichnete Stelle).

[2]) Luigi Piatti, Cim. **7**, 117, 1930.

Es ist dabei interessant zu bemerken, daß das Flimmerphotometer bereits in den Versuchslaboratorien der Großindustrie zum Studium der Strahlung der Neonröhren und ähnlicher Lichtquellen Eingang gefunden hat.

4. Unter diesen Voraussetzungen beschreibe ich nun die von mir angewendeten Vorrichtungen, um die oben angedeuteten Arbeitsbedingungen zu erreichen und einen einfachen und leichten, mit geringen Abmessungen versehenen, leicht zerlegbaren und einstellbaren Apparat zu erhalten.

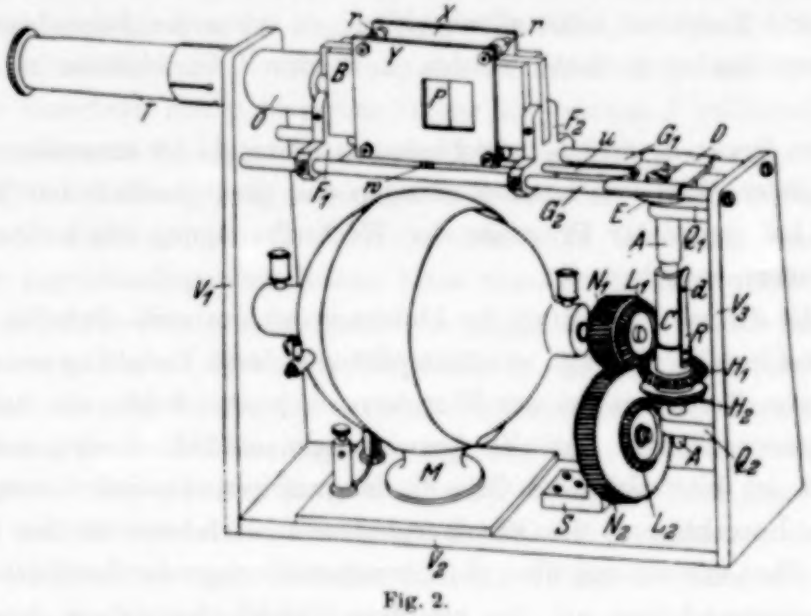


Fig. 2.

Die Beschreibung wird durch die Fig. 2 erleichtert, welche das Instrument perspektivisch darstellt, und durch die Fig. 3a, 3b, 3c, welche drei Schnitte der hauptsächlichsten Teile wiedergeben.

Das Paraffinprisma P, dessen Seitenflächen quadratisch (20×20 mm^2) sind, hat eine Stärke von 12 mm und ist genau in eine Aussparung mit sorgfältig geschwärzten Flächen eingepaßt, welche in einem Eisenstück ausgeschnitten wurde. Das Eisenstück besteht aus drei ebenen und parallelen, 4 mm starken zusammengelöteten und genieteten Platten. Das mittlere Stück ragt 10 mm über die Enden der seitlichen Platten hinaus und ist in den Einkerbungen der Lager F_1 und F_2 gut befestigt. Diese können längs der zylindrischen, parallelen Führungen G_1 und G_2 verschoben und mittels Schrauben in der richtigen Stellung befestigt werden.

Der Läufer XY der Fig. 1 ist durch zwei Messingplatten X und Y ersetzt, deren Außenwände geschwärzt und deren dem Streuer P zugewendeten Seiten versilbert und spiegelnd sind. Die Platten werden

untereinander durch vier Schrauben versteift, welche die Rollen r tragen, so daß das ganze System sich leicht längs B bewegen kann.

Die harmonische Wechselbewegung des Systems XY mit einer Amplitude von 20 mm wird durch die Exzenterscheibe E und die Geradeführung mit Schlitz D bewirkt, welche mit den Messingplatten XY durch den Messingstab u und die Schrauben W_1 und W_2 verbunden ist. Die Exzenterscheibe E wird durch einen Gleichstrommotor M in Drehung

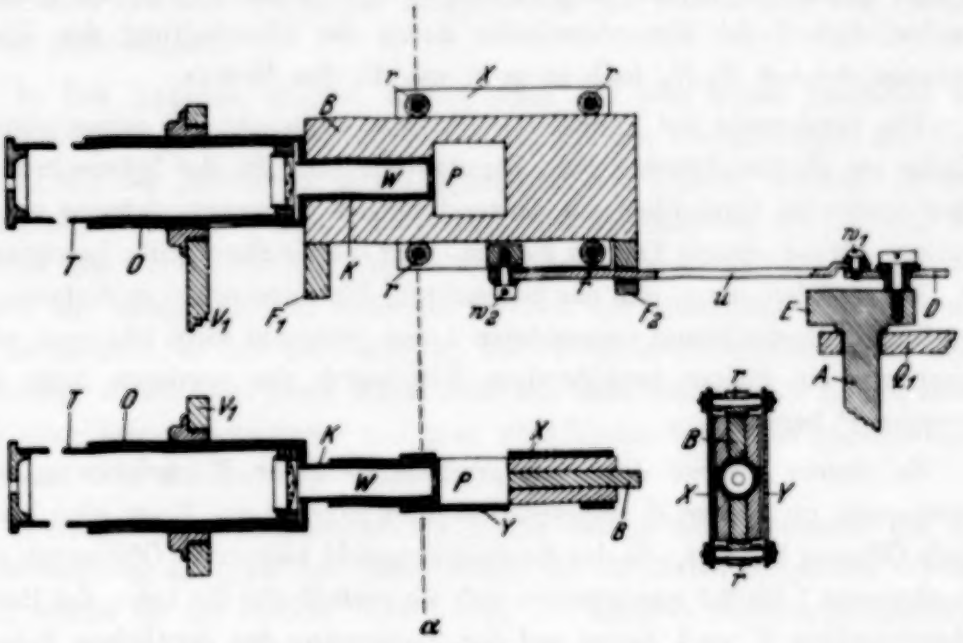


Fig. 3.

Oben: vertikaler Schnitt längs der Achse des Beobachtungsrohres. Unten: links, waagerechter Schnitt längs obengenannter Achse; rechts, vertikaler Querschnitt in der Ebene α.

versetzt, dessen Drehzahl durch einen geeigneten Regelwiderstand innerhalb weiter Grenzen verändert werden kann. Diese Regelung ist nötig, da bekanntermaßen die günstigste Frequenz für den Wechsel der beiden gefärbten Lichtquellen — d. h. die der größten Empfindlichkeit des Instruments entsprechende Frequenz — in der Flimmerphotometrie sehr stark mit der Farbbeschaffenheit der beiden zu vergleichenden Lichtquellen, mit deren Helligkeit sich ändert und auch vom Beobachter abhängt.

Für geringe Beleuchtungen und für gewisse Farbenpaare kann diese Frequenz sehr klein sein. In solchem Falle muß die Drehzahl des Motors auf ein für seine Stabilität unzulässiges Maß herabgedrückt werden, wenn die Winkelgeschwindigkeit der Exzenterscheibe gleich der des Motors sein soll. Für diesen Fall hat man den Apparat mit einem Reduktions-

getriebe versehen, dessen Wirkungsweise aus der Fig. 2 deutlich hervorgeht, wenn man bedenkt, daß C eine Hohlwelle darstellt, welche längs der Achse A sich bewegen, aber um diese sich nicht drehen kann. Wird die Hohlwelle C mit der Welle A mittels der Feder R und der Nocke d derart fest verbunden, daß das Kegelrad H_1 in das auf der Motorwelle sitzende Kegelrad L_1 eingreift, so dreht sich die Exzenterscheibe mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit wie der Motor. Wird aber die Hohlwelle C so weit verschoben, bis das Kegelrad H_2 in L_2 eingreift, so wird die Winkelgeschwindigkeit der Exzenterscheibe durch die Einschaltung des Übersetzungsgetriebes $N_1 N_2$ halb so groß wie die des Motors.

Die Vorderseite des Paraffinstreuprismas kann nicht in seiner ganzen Fläche als photometrisches Feld benutzt werden. In der heterochromen Photometrie ist tatsächlich die Anwendung des Flimmerverfahrens um so genauer, als der erregte Teil der Netzhaut auf die Netzhautgrube beschränkt ist. Es ist daher nötig, daß das beobachtete Photometerfeld in Anbetracht der für die Beobachtung verwendeten Linse genügend klein ist; man wird daher nur ein kleines kreisförmiges Mittelstück der vorderen Seite des Streuers P benutzen.

Zu diesem Zwecke dient das geschwärzte Rohr K, welches in eine Aussparung im Halter B eingesetzt ist und welches am Ende eine kreisrunde Öffnung W trägt, die das Beobachtungsfeld begrenzt. Öffnungen mit Durchmesser 1 bis 2,5 mm erweisen sich als vorteilhaft: die Linse des Beobachtungsrohres T muß davon auf der Entfernung des deutlichen Sehens ein virtuelles Bild mit einem Durchmesser von ungefähr 5 mm ergeben.

Das Beobachtungsrohr T wird von einem zweiten Messingrohr O geführt, in dessen Boden das kleine Rohr K eingepaßt ist. Es kann so zur Linse des Beobachtungsrohres kein anderes Licht dringen, als das des Photometerfeldes W.

Das Führungsrohr O ist auf dem Träger V_1 des Messingträgers $V_1 V_2 V_3$, welcher alle Teile der Vorrichtung stützt, festgeschraubt.

5. Es bleibt nun noch übrig, die Eigenschaften dieses Apparates zu schildern, die aus seinem praktischen Gebrauch sich ergeben. Es sind folgende:

a) Wird der Apparat für Lichtquellen gleicher Farbe benutzt, so hat er für eine geeignete Frequenz eine hohe Empfindlichkeit. Bei meinen Untersuchungen, oft bei großen Reihen aufeinanderfolgender Messungen unter verschiedenen Verhältnissen und auch bei schlechten Adaptationsbedingungen, erreichte die Abweichung der gefundenen Quotienten der

Lichtstärken beider geprüften Lichtquellen gegen den Mittelwert der Messungen in keinem Falle 1%.

Bei Verwendung des Apparates für Lichtquellen verschiedener Farbe wird die Empfindlichkeit nicht viel geringer, gleiche Helligkeit des Photometerfeldes vorausgesetzt, wenn man durch Versuche das Frequenzoptimum gefunden hat, welches man nach wenigen Augenblicken erreicht. Die Abweichung vom Mittelwert bleibt im allgemeinen weit unterhalb 2%, ausgenommen bei sehr schwacher Beleuchtung, für welche sich das Photometer nicht eignet.

b) Der Apparat erlaubt, Lichtquellen von sehr hoher Intensität zu vergleichen, ohne Zuhilfenahme von empfindlichen Vorrichtungen zur Verminderung der Intensität (wie Diaphragma und Linsen, neutrale Gläser, rotierende Sektoren u. dgl.). Es genügt, den Durchmesser der Öffnung W, welche das Photometerfeld begrenzt, genügend klein zu wählen und sie durch ein entsprechendes optisches System mit geeigneter Vergrößerung zu beobachten, so daß die Helligkeit des virtuellen Photometerfeldes nicht blendend wirkt. Auf diese Weise habe ich ohne Mühe weiße Lichtquellen mit einer Gesamtlichtstärke von über 4000 Lumen bei einem gegenseitigen Abstand von 150 cm verglichen.

Letztgenannte Eigenschaft ist heute von großem Interesse bei der Untersuchung der gefärbten Lichtquellen, die industriell hergestellt werden, und welche für die direkte Verwendung von anderen Flimmerphotometern eine zu hohe Intensität haben.

c) Der Apparat ermöglicht die Messungen einige Stunden lang durchzuführen, ohne das Auge zu belästigen oder zu ermüden, im Gegensatz zu anderen Flimmerphotometern. Das rührt wahrscheinlich von der Art der auf die Netzhaut ausgeübten Reize her, welche bei meinem Apparat, wie auch z. B. bei dem von Ives mit rotierendem Nicol, eine ganz andere ist, als bei den meisten Flimmerphotometern, welche auf der Rotation des Photometerkörpers oder auf Wechselbewegung von Linsen und Prismen beruhen.

In meinem Apparat empfängt ja die betroffene Fläche der Netzhaut in einem *bestimmten Augenblick* in *ihrer ganzen Ausdehnung* den gleichen Reiz an Farbe und Helligkeit. Da das erregende Licht eine Mischung von prozentualer, periodisch wechselnder Zusammensetzung der beiden in Prüfung stehenden Lichtquellen ist, so ändert sich dieser Reiz nur in Farbe und ohne Diskontinuität, wenn die photometrische Gleichheit erreicht ist, oder aber in Farbe und Helligkeit, wenn diese Gleichheit fehlt.

Bei den meisten übrigen Flimmerphotometern ist zum Unterschied in irgend einem Zeitpunkt die betroffene Netzhautfläche in zwei Teile geteilt: ein Teil wird von einer Farbe getroffen, der andere von einer anderen, die Helligkeiten sind gleich oder verschieden, je nachdem das photometrische Gleichgewicht besteht oder fehlt. Die Trennungslinie zwischen den beiden Feldern durchläuft die ganze Fläche, so daß einer der Teile bis zum Verschwinden abnimmt, während der andere zunimmt, bis er die ganze beobachtete Fläche besetzt; darauf nimmt letzterer wieder ab, um dem erstgenannten Platz zu lassen usf.

Die beiden Vorgänge sind also grundsätzlich verschieden. Man beachte nur, daß bei den Photometern, in denen die heterochromen abwechselnden Reize auf der Netzhautfläche topographisch getrennt sind, das immer umstrittene Problem der Fortleitung der Reizwirkung von der in einem bestimmten Augenblick wirklich betroffenen Stelle der Netzhaut zu den benachbarten Stellen auftritt (lichtinduktive Wirkung nach Hering), während dies Problem bei den auf Lichtgemisch beruhenden Photometern, wie dem eben beschriebenen, nicht auftritt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß beim Photometer mit Lichtgemisch eine bestimmter Netzhautteil nicht den plötzlichen farbigen Änderungen des Reizes ausgesetzt ist, wie bei den Photometern anderer Art, auch bei der Einstellung, in welcher das Flimmern der *Helligkeit* unterbunden ist. Dadurch kann die Tatsache erklärt werden, daß das Auge bei Verwendung des Mischphotometers weniger Ermüdung empfindet, als bei Gebrauch der anderen.

Zusammenfassend scheint das Instrument nicht ohne Vorteile zu sein; zu den angegebenen könnte man noch den sehr niedrigen Preis anführen, wenn man, auf den Elektromotor verzichtend, einen Handantrieb mit entsprechender Zahnradübersetzung vorsehen würde.

Pavia, Istituto di Fisica della R. Università, 30. September 1931.

Zeit und Spannung in der Mechanik homogener Kontinua.

Von **H. Schlechtweg** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1931.)

Es werden zunächst nur kurz die einfachsten rechnerischen Ansätze besprochen, die zur Erweiterung des Hookeschen Gesetzes dienen können, einerseits in bezug auf den Einfluß der Zeit, andererseits auf den hoher Belastungen. Im Rahmen der so gewonnenen Grundsätze erfolgt eine kritische Würdigung der vorhandenen experimentellen Literatur. Der prinzipiell einfachste Weg der Untersuchung ist zunächst der, die Einflüsse der Zeit und die hoher Belastung voneinander möglichst weitgehend zu isolieren, und dann erst das in der Praxis meist vorhandene Zusammenwirken beider zu betrachten. Schließlich wird an einem Beispiel auf das Randwertproblem hingewiesen.

1. Einleitung. Es ist schon lange bekannt, daß das Hookesche Gesetz den Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation in einem als Kontinuum aufgefaßten Körper in verschiedenen speziellen Fällen mit mehr oder *minder* guter Annäherung gibt; wir schreiben es in der Form $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$, wo ε die Dehnung, σ die Spannung und E der Elastizitätsmodul ist; wir wollen uns hier möglichst mit diesem eindimensionalen Problem begnügen, da es uns hier mehr auf Fragen prinzipieller Natur ankommen soll und die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen in diesem und allen folgenden betrachteten Fällen leicht vorgenommen werden kann. — Die Versuche, das Hookesche Gesetz geeignet zu verallgemeinern, gehen ebenfalls schon sehr weit zurück; um erkennen zu können, wie weit wir nun in der Behandlung dieser Fragen stehen, ist ein Blick notwendig auf die historische Entwicklung; man sieht sehr deutlich, daß von drei verschiedenen Seiten versucht wurde, Klarheit über die Probleme zu bekommen: von mathematisch-physikalischer, experimentell-physikalischer und von technischer Seite. Bei dem Studium der vorhandenen Literatur sieht man nun, daß leider sehr oft die Vertreter dieser drei Richtungen aneinander vorbeizugehen scheinen, ohne einander die Beachtung zu schenken, die vielleicht im Interesse des Problems nötig wäre. Es ist deshalb nur in geringerem Maße das Ziel dieser Zeilen, Neues mitzuteilen, als auch unter Betrachtung von einigen wenigen speziellen praktischen Fällen Gesichtspunkte anzugeben, unter denen das Vorhandene geordnet und vielleicht auch erweitert werden kann.

2. Prinzipielle Möglichkeiten der Erweiterung des Hookeschen Gesetzes. Ein Elastizitätsgesetz, in des Wortes allgemeinster Bedeutung, soll die Abhängigkeit der Deformation und der erzeugten Spannungen sowie der zeitlichen Dauer des Experiments angeben (eventuell noch der Temperatur, worauf wir hier jedoch nicht eingehen wollen) in einer Weise, die unabhängig ist von der geometrischen Form des bei dem Experiment benutzten Kontinuums und der speziellen Art seiner Beanspruchung, d. h. den Randbedingungen. Die einfachsten Gesetze sind dann die, in denen dieser funktionale Zusammenhang nach der Deformation eindeutig auflösbar ist. Hiermit sind zwar gewisse Arten von Eigenspannungen aus der Betrachtung ausgeschaltet[1]); um die Einfachheit der folgenden Überlegungen nicht zu komplizieren, wollen wir jedoch diese Ausschaltung hinnehmen. Das einfachste Elastizitätsgesetz dieser Art ist das Hookesche Gesetz, das ε als linear abhängig von σ darstellt und einen Einfluß der Zeit nicht berücksichtigt; d. h. es sollen *„kleine" Lasten* und *Beobachtungszeiten von „mittlerer Größe"* verwendet werden. Wann eine Last dann „klein" heißen soll und eine Beobachtungszeit „von mittlerer Größe", werden wir sogleich sehen; da es sich hierbei um einen Vergleich handelt, so kann dieser nur dadurch gezogen werden, daß man die Erweiterungsmöglichkeiten des Hookeschen Gesetzes betrachtet.

a) Die erste Erweiterungsmöglichkeit besteht nun darin, daß bei einer kleinen Last „kurze" oder „lange" Beobachtungszeiten gewählt werden. „Kurz" heiße dabei eine Beobachtungszeit t, für die t von der Größenordnung einer für jedes Material charakteristischen Zeitkonstanten $\mathfrak{k}$ sei oder noch kleiner; $\mathfrak{k}$ ist für Metalle von der Größenordnung 10^{-3} sec[2]). „Lang" sei dagegen eine Beobachtungszeit, die von der Größenordnung einer Zeitkonstanten τ ist oder noch länger, wobei τ eine weitere für jedes Material charakteristische Konstante ist; τ ist für Steinsalz und ähnliche feste Körper bei Zimmertemperatur von der Größenordnung 10^6 bis 10^7 sec. — Daß kurze Beobachtungszeiten unter Umständen ein besonderes Phänomen liefern können, ist deshalb zu erwarten, weil unter Überwindung von *innerer Reibung* die Dehnung sich erst mit der Zeit ausbilden muß; bei einzelnen Substanzen wird diese Zeitspanne natürlich größer oder kleiner sein, ja bis zur Unmerklichkeit verschwinden können. Das Typische dieser Erscheinung läßt sich leicht mathematisch fassen, wenn man sich eine Substanz denkt, in der bei der betrachteten kleinen Belastung nur innere Reibung

[1]) Vgl. H. Reißner, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **11**, 1, 1931.

[2]) Vgl. hierzu etwa die Tabellen 1 und 3 bei B. Gutenberg u. H. Schlechtweg, Phys. ZS. **31**, 745, 1930.

eine Rolle spiele. Denkt man sich eine Dehnung ε etwa durch Zug eines Stabes hervorgebracht, so wird diese das Bestreben haben, zurückzugehen auf Null mit einer Geschwindigkeit, die ihrer Größe selbst proportional ist; es ist dies wenigstens die einfachste Annahme; d. h. $\varepsilon = -\mathfrak{k}\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$; nun ist hierbei aber etwas vergessen worden, was noch hinzuzufügen ist; es ist nämlich ε selbst noch als linear abhängig anzusetzen von der Spannung σ, die sie hervorbrachte; hieraus ergibt sich

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} - \mathfrak{k}\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}.$$

Nun verhalten sich aber die homogenen elastischen Stoffe gegenüber allseitiger Kompression in der Hauptsache elastisch; die eben hingeschriebene Gleichung kann also nur für den Fall reiner Scherung gelten; bezeichnet man diese Tatsache durch einen beigefügten Akzent, so hat man als Gesetz der *inneren Reibung* (auch Firmoviskosität genannt) oder in anderer Bezeichnung[1]) als Gesetz im *Voigtschen Körper*

$$\varepsilon' = \frac{\sigma'}{E} - \mathfrak{k}\frac{\partial \varepsilon'}{\partial t}.$$

Dieses Gesetz läßt sich unschwierig auch auf drei Dimensionen unter Berücksichtigung der Querkontraktion verallgemeinern[2]).

Bei langen Beobachtungszeiten ist zu erwarten, daß mit der Zeit der Bewegungszustand in dem Körper dadurch bestimmt werden kann, daß ein *Erschlaffen* der inneren Spannungen eintritt, oder daß mit wachsender Dauer der Bewegung alle früher durchlaufenen Zustände immer mehr auf den zukünftigen Verlauf der Bewegung *nachwirken* können. — In dem *ersten* dieser Fälle findet man in analoger Weise wie bei der inneren Reibung, da es sich hier um eine *Relaxation* der Spannungen (auch Elastikoviskosität genannt) handelt:

$$\frac{1}{E}\frac{\partial \sigma'}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon'}{\partial t} - \frac{1}{E\tau}\sigma'.$$

Dieses Gesetz geht zurück auf Maxwell[3]); auch hier ist die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen mit Berücksichtigung der Querkontraktion

---

[1]) R. v. Mises, Verhandl. d. 3. Intern. Kongr. f. techn. Mech. 1930, Teil II, S. 3, wo die Probleme mehr unter mathematischem Aspekt behandelt sind.

[2]) M. J. O. Strutt, Ann. d. Phys. (4) **87**, 153, 1928, sowie B. Gutenberg u. H. Schlechtweg, Phys. ZS. **31**, 745, 1930.

[3]) Cl. Maxwell, Phil. Mag. **35**, 134, 1868.

leicht durchführbar[1]) und daraus dann die allgemeine Grundgleichung zu gewinnen[2]). In dem Fall, daß die Beobachtungszeit sehr groß ist gegenüber der Relaxationszeit τ, wird schließlich[1])

$$\sigma' = E\tau \frac{\partial \varepsilon'}{\partial t},$$

d. h. der Stoff verhält sich wie eine *zähe Flüssigkeit*, deren Viskositätskoeffizient $\frac{E\tau}{2}$ ist. — Die *zweite* der eben erwähnten Verhaltungsweisen ist die der *elastischen Nachwirkung*, die Boltzmann[3]) durch den folgenden Ansatz zu erfassen suchte:

$$\sigma = E\varepsilon - \int f(x)\,\varepsilon(t-x)\,dx.$$

Alle diese Ansätze sind als spezielle Fälle enthalten in dem Prandtlschen Gedankenmodell[4]).

b) Während sich also die erste Erweiterungsmöglichkeit des Hookeschen Gesetzes auf die Beobachtungszeit bezieht, handelt es sich bei der *zweiten* um die Belastung mit *hohen Spannungen* bei einer mittleren Beobachtungszeit. Hier kann der Fall eintreten, daß zunächst das Hookesche Gesetz erfüllt ist und von einer bestimmten Stelle *plötzlich* das Material sich ganz anders, *plastisch*, verhält; es kommt aber auch vor, daß die betrachtete Substanz sich in ihrem Verhalten *ganz allmählich* von dem durch das Hookesche Gesetz festgelegten Zustand entfernt. — Im ersteren Falle gilt von einer bestimmten Stelle ab eine *Fließbedingung*; es bleibt die größte Schubspannung eine Konstante, und darauf dann findet nach Lode[5]) ein allmählicher Übergang zur Misesschen Fließbedingung statt, die hier in dreidimensionaler Form angegeben werden soll, da gerade in dieser Verallgemeinerung auf drei Dimensionen ihre wesentliche Leistung beruht[6]); ist $\mathfrak{P}$ der Spannungstensor und $\mathfrak{P}' = \mathfrak{P} + p\mathfrak{E}$, wo p der hydrostatische Druck und $\mathfrak{E}$ der Einheitstensor ist, so lautet sie für ein beliebiges Kristallsystem, wenn $\mathfrak{T}$ ein gewisser Tensor vierter Ordnung ist, der dem speziellen Material eigentümlich ist:

$$(\mathfrak{P}'\,\mathfrak{T}\,\mathfrak{P}') = \text{const},$$

---

[1]) E. Madelung, Die math. Hilfsmittel des Physikers, Berlin 1925, 2. Aufl., S. 209.

[2]) H. Schlechtweg, Ann. d. Phys. (5) **3**, 997, 1929.

[3]) L. Boltzmann, Gesamm. Abhandl., Bd. 1, S. 616. Leipzig 1909.

[4]) L. Prandtl, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **8**, 85, 1928.

[5]) W. Lode, Forschungsheft d. Ver. d. Ing. Nr. 303, 1928, sowie ZS. f. Phys. **36**, 913, 1926.

[6]) Vgl. z. B. R. v. Mises, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **8**, 161, 1928.

wo die linke Seite bedeutet, daß $\mathfrak{P}'$ mit dem Tensor zweiter Ordnung $\mathfrak{T}\mathfrak{P}'$ skalar multipliziert ist; im Falle eines isotropen Mediums reduziert sie sich auf die Bedingung konstanter Gestaltänderungsenergie. Die Grundgleichung eines solchen Verhaltens erhält man dann nach Hencky[1]) für den Fall der Statik und des Verschwindens der Volumenkräfte aus der Forderung, daß die bei Gültigkeit der Hookeschen linearen Theorie berechnete Energie ein Minimum sein soll mit den Nebenbedingungen, daß die Misessche Fließbedingung erfüllt ist und die Volumenkräfte verschwinden[2]).

Entfernt sich das Verhalten allmählich vom Hookeschen Gesetz, so kann man mit Grübler[3]) ein *hyperbolisches Gesetz* annehmen von der Form

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{A + B\varepsilon},$$

wo A der reziproke Elastizitätsmodul ist und B eine neue Konstante. — In diesen Abschnitt, der sich mit der Erweiterung des Hookeschen Gesetzes bei sehr hohen Spannungen befaßt, dürfte auch der zeitunabhängige Anteil der Hysteresis gehören, der ebenfalls in dem Prandtlschen Modell[4]) enthalten ist.

c) Hiermit sind die beiden prinzipiell wichtigen Methoden sowohl des Experimentierens als auch die der einfachsten und grundlegendsten Theorien, und nur dieser, klargestellt; kurz ausgedrückt in der Sprache des Experimentators: *Um jede der beiden Erweiterungsmöglichkeiten des Hookeschen Gesetzes für sich zu erfassen, arbeitet man entweder mit kurzen bzw. langen Beobachtungszeiten und kleinen Beanspruchungen oder mit mittleren Beobachtungszeiten und hohen Beanspruchungen.* Im allgemeinen werden sich natürlich bei irgendeinem willkürlich aus der unendlichen Menge möglicher Experimente herausgegriffenen Versuch beide Untersuchungsmethoden überlagern.

Um also Klarheit über die grundlegenden beiden Arten von Gesetzmäßigkeiten zu bekommen, hat man sich für ein willkürlich gewähltes Material Bedingungen zu schaffen, so daß entweder beim Studium des Einflusses der Zeit genügend kleine Beanspruchungen vorgenommen werden

---

[1]) H. Hencky, ebenda **4**, 323, 1924.

[2]) Näheres über die Problematik dieser Verhaltungsweisen bei W. Prager, Die Naturwissensch. **19**, 682, 1931.

[3]) M. Grübler, ZS. d. Ver. d. Ing. **44**, 1157, 1900; H. Schlechtweg, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **11**, 97, 1931.

[4]) L. Prandtl, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **8**, 85, 1928.

oder beim Anbringen hoher Belastungen ein Einfluß der Zeit möglichst nicht wahrnehmbar ist; im ersteren Falle hat man sich in bezug auf die Kleinheit der Beanspruchung beim Experimentieren demgemäß dadurch zu kontrollieren, daß man dieselben Versuchsreihen, die man mit einer bestimmten „kleinen" Beanspruchung vorgenommen hat, nochmals wiederholt mit anderen kleineren Beanspruchungen, um sich auf diese Weise von der Proportionalität zur Größe der Beanspruchung zu überzeugen; es ist dies z. B. unbedingt erforderlich, wenn man nach Reiger[1]) den Viskositätskoeffizienten einer Kolophonium-Terpentinölmischung dadurch bestimmen will, daß man die Mischung durch ein Rohr preßt. Arbeitet man umgekehrt mit hohen Drucken etwa so, daß man die Substanz nach

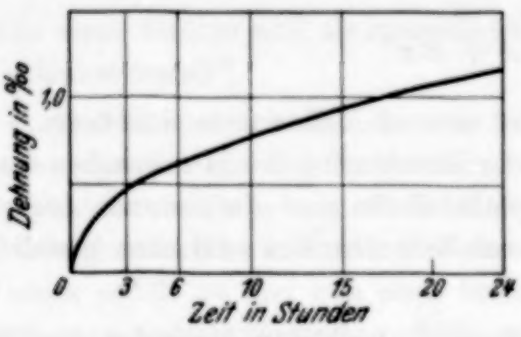


Fig. 1.
Zeitdehnungsdiagramm von Molybdänstahlguß nach Thum und Holdt.

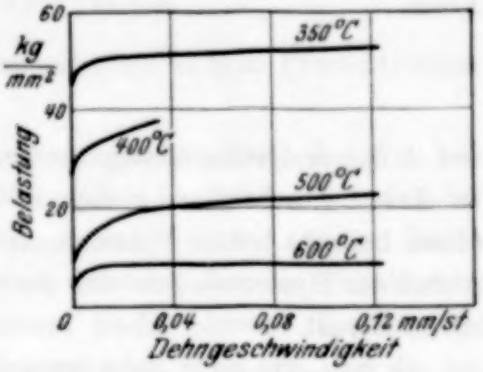


Fig. 2.
Dehngeschwindigkeit—Belastungskurven nach Lea.

Obermayer[2]) durch ein Loch preßt, so kann man nicht ohne weiteres, wie es B. Weinberg[3]) tut, hieraus den aus der Erscheinung der Relaxation heraus definierten Viskositätskoeffizienten berechnen, da die Relaxation in der oben skizzierten Weise durch ein in der Spannung lineares Gesetz definiert ist; man müßte sich vielmehr erst davon überzeugen, daß man noch in dem Gebiet der linearen Abhängigkeit von der Spannung ist; gerade dies, daß diese Vorsichtsmaßregel außer acht gelassen ist, wird wohl daran Schuld sein, daß in der von Weinberg[3]) gegebenen Tabelle in den Werten für den Viskositätskoeffizienten sich bei Asphalt Abweichungen von über 100% vorfinden.

Ein Einfluß der Zeit ist auch zu erwarten bei Beanspruchung von Metallen in dem Gebiet hoher Temperaturen. Man sieht dies deutlich in

[1]) R. Reiger, Ann. d. Phys. **19**, 985, 1906.
[2]) A. v. Obermayer, Wien. Ber. **113** [2a], 511, 1904.
[3]) B. Weinberg, Ind. Journ. Phys. **1**, 279, 1926/27. (Gemeint ist hier nicht „innere Reibung", sondern „Viskosität"; vgl. hierzu Fußnote 2, S. 812.)

einer Abbildung einer Arbeit von Thum und Holdt[1]), von der hier eine Kurve wiedergegeben sei, bei der die Belastung 26 kg/mm² betrug; ob allerdings bei der benutzten Temperatur und so hoher Belastung noch eine lineare Abhängigkeit der Dehnung von der Spannung der Fall ist, was sich darin äußern würde, daß bei einer anderen Belastung die Dehnungen sich in demselben Verhältnis ändern müßten wie die Belastungen, ist in der genannten Arbeit weder untersucht noch auch zu erwarten; man wird es also hier nicht mit einfacher Relaxation oder einer Kombination letzterer mit innerer Reibung zu tun haben. Die Erklärung dieser Erscheinung dürfte sowohl darin gefunden werden können, daß sich hier plastisches Verhalten und zeitliche Abhängigkeit der Formänderung miteinander überlagern bei konstant gehaltener Temperatur[2]). Dasselbe gilt offenbar auch für die von Lea[3]) an einem 0,32%-C-Stahl aufgenommenen Kurven von Fig. 2. — Während bei diesen technisch interessierenden hohen Belastungen eine systematische Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit wohl noch nicht[2]) vorgenommen wurde, liegt in dem Gebiet der linearen Abhängigkeit von der Spannung eine ziemlich weitgehend klärende Arbeit von Braunbek[4]) vor; als für diese Zwecke besonders bequeme Versuchssubstanz wurde Chatterton-Compound benutzt; auch die an das Prandtlsche Gedankenmodell angeschlossene Rechnung bleibt in dem linearen Gebiet. Man erkennt deutlich in Fig. 3, wie nach anfänglichem rein elastischen „Ruck", der durch das Hookesche Gesetz beschrieben wird, ein allmählicher Übergang stattfindet in ein Gebiet konstanter Dehnungsgeschwindigkeit; man kommt also durch ein Gebiet elastikoviskoser Zustände asymptotisch in einen Bereich, in dem die Hydrodynamik zäher Flüssigkeiten gilt. Wie sich jedoch sogleich die Erscheinung wesentlich ändert, wenn nicht nur die Zeit von Einfluß auf den Bewegungsvorgang ist, sondern wenn man dazu noch in das Gebiet sehr hoher Belastungen geht, zeigt eine zusammenfassende Darstellung von Pomp und Dahmen[5]), die Beobachtungen an Stahl über die zeitliche Abhängigkeit der Dehnung bei verschiedenen Belastungen enthält; die Kurven 1, 2 bis 6 der Fig. 4 entsprechen wachsenden Belastungen.

---

[1]) A. Thum u. Holdt, Maschinenschaden 1931, S. 17.

[2]) Anm. bei der Korrektur: Über die Abhängigkeit von der Zeit bei sehr hohen Beanspruchungen vgl. die mehr mathematisch orientierte Untersuchung von K. Hohenemser u. W. Prager, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **11**, Heft 5, 1931.

[3]) F. C. Lea, Engineering 1924, II, S. 816, 843.

[4]) W. Braunbek, ZS. f. Phys. **57**, 501, 1929.

[5]) A. Pomp u. A. Dahmen, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforsch. IX, Abh. 74; Ber. Werkstoffaussch. Nr. 98 d. Ver. d. Eisenhüttenl.

Studiert man nun den Einfluß sehr hoher Beanspruchungen, so ist es zunächst einmal das Rationellste, Versuche so anzustellen, daß Unabhängigkeit von der Zeit gewährleistet ist; dies ist z. B. bei den Versuchen von Hohenemser an Stahlrohren[1]) der Fall, wo sich die Henckysche Plastizitätstheorie als erfüllt zeigt. Ein allmähliches Abweichen von dem Hookeschen Gesetz wurde zuerst an mannigfachen Fällen von Bach[2]) festgestellt; Grübler[3]) stellte das oben von ihm mitgeteilte Formänderungsgesetz an Sandstein auf. Man kann aus gewissen Anzeichen schließen, daß man gemäß Versuchen von Kármán[4]) bei Marmor ein ähnliches Verhalten

Fig. 3.
Abhängigkeit der Dehnung von der Zeit nach Braunbek.

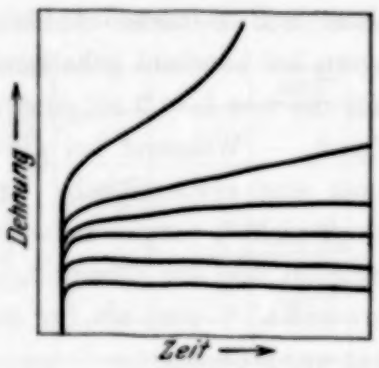


Fig. 4.
Der zeitliche Dehnungsverlauf nach Pomp und Dahmen.

erwarten darf. Ein so spröder Stoff wie Gußeisen und auch Nickelstahl scheint nach Messungen von Bach[2]), sowie neueren an Gußeisen vorgenommenen von Thum und Ude[5]) auch hierher zu gehören; desgleichen haben nach Bach[2]) Zement, Beton sowie Granit an dieser Stelle ihren Platz, und auch bei Kiefernholz liegen ähnliche Anzeichen vor.

Ein in diesem Zusammenhange besonders interessantes Beispiel sind die Untersuchungen von Cournot[6]) an Aluminiumbronze. Die Tem-

---

[1]) K. Hohenemser, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **11**, 1, 1931.

[2]) C. Bach, Elastizität und Festigkeit, Berlin 1920, S. 19—99; auch C. Bach, Die Maschinenelemente, Stuttgart 1901, Bd. I, S. 57ff.

[3]) M. Grübler, ZS. d. Ver. d. Ing. **44**, 1157, 1900.

[4]) Th. v. Kármán, Forschungsheft d. Ver. d. Ing. Nr. 118, 1911; vgl. auch A. Nádai, Der bildsame Zustand der Werkstoffe, Berlin 1927, S. 43; ferner C. Bach, Elastizität und Festigkeit, S. 92.

[5]) A. Thum u. H. Ude, ZS. d. Ver. d. Ing. **74**, 257, 1930.

[6]) J. Cournot u. M. S. Silva, Suite à l'étude de la viscosité à température élevée. Rev. Mét., Memoires 1928, S. 82.

peratur betrug dabei 500° C und die Zugfestigkeit 19,5 kg/mm². Aus dem Verhalten der Kurven 1, 2, 3 für lange Zeiten erkennt man durch den schwachen Anstieg, daß wahrscheinlich hier sich neben innerer Reibung auch Relaxation bemerkbar macht; man hätte hier also als Elastizitätsgesetz[1]):

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial t} + \frac{1}{\tau}\sigma' = E\frac{\partial \varepsilon'}{\partial t} + \varepsilon\,\mathfrak{k}\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2},$$

solange die Belastung so klein ist, daß diese Linearität besteht; mit in diesem Bereich wachsender Spannung mußte dabei ein allmählich zurückgehender Einfluß der inneren Reibung zu konstatieren sein. Nun zeigt aber die aus Fig. 5 gewonnene Zahlentafel, daß selbst schon bei der der Kurve 2 entsprechenden Belastung die Linearität nicht erfüllt ist; je höher die Beanspruchung wird, desto mehr gehen die dort berechneten Verhältnisse auseinander; man hat es also hier offensichtlich mit einem Stoff zu tun, der sich in seinem Verhalten allmählich vom Hookeschen Gesetz entfernt (vgl. hierzu auch Bach, l. c.) und dabei auch noch einen starken Einfluß der Zeit in Gestalt von innerer Reibung und Relaxation zeigt, welch letztere ja auch bei der benutzten Versuchstemperatur zu erwarten ist; die Isolierung dieser Einflüsse dürfte eine ebenso interessante wie wertvolle Aufgabe sein. Gerade darin, daß das bei Bronze zugrunde liegende Elastizitätsgesetz ein nichtlineares ist, liegt zum mindesten ein Grund, daß W. Voigt[2]) die Art der Dämpfung eines schwingenden Bronzestäbchens nicht durch die von ihm im Bereich der linearen Abhängigkeit behandelte innere Reibung erklären konnte. Innere Reibung dürfte stets vorliegen bei schnell veränderlicher, d. h. schwingender Beanspruchung; sie ist also insbesondere zu berücksichtigen bei den Prüfverfahren, die sich auf dynamische Festigkeitseigenschaften erstrecken[3]), welche in der Technik

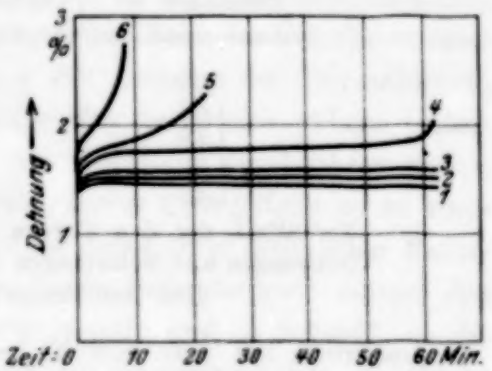


Fig. 5.
Zeitliche Abhängigkeit der Dehnung von Aluminiumbronze nach Cournot.

1	Belastung	4,0	kg/mm²
2	"	4,9	"
3	"	6,1	"
4	"	7,2	"
5	"	7,9	"
6	"	10,1	"

[1]) Vgl. B. Gutenberg u. H. Schlechtweg, Phys. ZS. **31**, 746, Formel (12), 1930.

[2]) W. Voigt, Wied. Ann. **47**, 671, 1892.

[3]) Eine übersichtliche, kurze Zusammenstellung findet man z. B. bei Föppl-Becker-v. Heydekampf, Dauerprüfung der Werkstoffe, Berlin 1929.

von großer Bedeutung sind. — Es dürfte ja wohl dem Leser nicht entgehen, daß wir in der Behandlung aller der unter das Thema dieser Zeilen fallenden Probleme trotz allem bisher Geleistetem noch ganz am Anfang stehen. Dies ist mit ein Grund, aus dem hier eine Vollständigkeit in den Literaturangaben, die zu erreichen auch im übrigen nicht Zweck dieser Betrachtungen ist, nicht angestrebt ist.

Zahlentafel.

Verhältnis der		$\frac{\sigma_i}{\sigma_1} - \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_1}$
Dehnungen $\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_1}$	Spannungen $\frac{\sigma_i}{\sigma_1}$	
1,05	1,22	0,17
1,08	1,52	0,44
1,18	1,8	0,62
1,24	1,97	0,73
1,46	2,53	1,07

Verhältnis der den Kurven 2 bis 6 in Fig. 5 entsprechenden Dehnungen und Belastungen zu denen von Kurve 1 nach 5 min. (Die Zahlenangaben sind abgerundet.)

Natürlich hat man sowohl bei der theoretischen Beschreibung eines Experiments als auch der experimentellen Prüfung einer Theorie scharf darauf zu achten, daß *Theorie und Experiment in ihren Randbedingungen übereinstimmen*, eine Tatsache, aus der sich manches Mißverständnis zwischen Praktiker und Theoretiker erklärt; gewiß muß sich die Theorie in ihren Randbedingungen dem Experiment anpassen; da man jedoch leider wegen der mathematischen Schwierigkeiten nur imstande ist, Probleme mit verhältnismäßig idealisierten Randbedingungen lösen zu können, die sich möglichst den tatsächlichen anpassen, so ist zuweilen aus den verschiedenen Ergebnissen von Theorie und Experiment noch nicht auf gänzliche Haltlosigkeit der Theorie zu schließen; hier dürfte sich dann manches Mißverständnis klären, wenn in einem Laboratoriumsversuch sich der Vertreter der Praxis einmal den Randbedingungen des Theoretikers anpaßt, und so eine wirkliche Prüfung der Theorie zustande kommt. Betrachten wir als Beispiel etwa den Fall der rotierenden Schleifscheibe[1]); mit Ausnahme von sehr schmalen Scheiben, die zum Schneiden Verwendung finden, hat man es hier mit einer Dicke von mehreren Zentimetern zu tun. Diese dickeren Scheiben sind Ringe, die nicht etwa am inneren Rand auf der Welle festgehalten werden, sondern nur durch seitlich angedrückte Flanschen. In größerer Entfernung vom Innenrand des Ringes wird sich also bei schwachem Andrücken der Flanschen ein Spannungszustand ausbilden,

[1]) Vgl. z. B. H. Schlechtweg, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **11**, 97, 1931.

der dadurch bestimmt ist, daß an dem auf der Welle aufliegenden Innenrand kein Normaldruck auftritt; sind dagegen die Flanschen außerordentlich stark angepreßt und vielleicht dazu noch etwas an den Berührungsflächen aufgerauht, so hat man in größerer Entfernung vom Innenrand einen Spannungszustand, bei dem die Verschiebung am Innenrand den Betrag Null hat, wenn das Material der Welle gegenüber dem des Steines als vollständig starr angenommen werden darf. In Wirklichkeit wird man es wegen der Dicke der Scheibe dann mit einem Spannungszustand zu tun haben, der dadurch bestimmt ist, daß an den Stellen, wo die Flanschen berühren, die Verschiebung gegeben ist und bei genügender Dicke der Scheibe in einer mittleren Gegend der Dickenerstreckung der Scheibe der Normaldruck. Wie dieser Übergang sich vollzieht, müßte erst durch eine nähere Untersuchung festgestellt werden, wenn man eine Rechnung durchführen wollte, die sich so genau der Wirklichkeit anpaßt; bevor man jedoch zu so komplizierten Mitteln greift, ist es schon eher im Sinne einer rationellen Naturbetrachtung, wenn man *sich in einem Laboratoriumsversuch einmal den idealisierten Randbedingungen der Theorie anpaßt und so feststellt, ob die Theorie tatsächlich alles das liefert, was man von ihr erwarten darf.* Vielleicht liegt auch gerade hier der Keim zu den Unstimmigkeiten, die sich kürzlich in dem Falle der rotierenden Scheibe[1]) zwischen der Theorie und den neueren amerikanischen Versuchen herausstellten. Erst dann wird es z. B. möglich werden, von dem ganz außerordentlich unbefriedigenden Zustand, in dem wir uns heute befinden, loszukommen, daß man „bei Dauerversuchen noch keine absoluten Größenwerte erhält, sondern Ergebnisse, die von der Art der Versuchsdurchführung abhängen, so daß man für den gleichen Baustoff auf verschiedenen Maschinen verschiedene Ergebnisse (!) erhält[2])".

3. Schlußbetrachtung. Aus den obigen Ausführungen ergibt sich somit, daß man sowohl bei den in der Praxis vorkommenden Beanspruchungen als auch bei denen, die man zu den Zwecken der technischen Materialprüfung und physikalischen Materialuntersuchung üblicherweise vornimmt, genau *den Einfluß der durch die Größe der Zeit und der Spannungen oben mitgeteilten Grundarten des Verhaltens untersuchen* muß. Unter allen Umständen muß auf *exaktes Einhalten der Randbedingungen* gesehen werden. Besonders wünschenswert ist daher in diesen für die Technik außerordentlich bedeutungsvollen, für die Physik der kontinuierlichen Medien nicht minder wichtigen und für die Anwendung der Mathematik sehr interessanten Problemen eine enge Gemeinschaftsarbeit von Theorie und Experiment.

[1]) C Krug u. H. Schlechtweg, Maschinenbau **10**, 236, 1931.
[2]) Zitiert aus Föppl-Becker-v. Heydekampf, l. c., S. 119.

Über neuere Spiegel-Spektrometer (Monochromatoren) mit einfacher und doppelter Zerlegung für das Gebiet von 0,2 bis 4 μ.

Von **C. Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1931.)

Diese Mitteilung behandelt neuere Konstruktionen von Spektrometern oder Monochromatoren mit Spiegeln (statt Linsen), die infolge ihres außerordentlich hohen Reflexionsvermögens auch gleichzeitig im Ultraviolett bis etwa 0,2 μ verwendbar sind.

Die bisherigen Rubensschen Spiegel-Spektrometer dienten ausschließlich für Untersuchungen im ultraroten Spektralgebiet. Eine Verwendung derselben im Ultraviolettgebiet war deshalb nicht möglich, weil die Spiegel, die bisher zur Verfügung standen, kein genügendes Reflexionsvermögen im kurzwelligen Gebiet hatten. Erst die neuen Verspiegelungen von Dr. E. Hochheim mit ihrem hochprozentigen Reflexionsvermögen über das ganze kurzwellige Gebiet erlaubten es, Spiegelinstrumente auch für dieses Gebiet verwendbar zu machen. Weiterhin kann man als Vorteil betrachten, daß das Öffnungsverhältnis bei den Spiegeln für alle Wellenlängen das gleiche ist, während man bei den verstellbaren Linsen für jedes Gebiet ein anderes Öffnungsverhältnis und damit eine andere Lichtstärke hat, wenn man nicht eine Irisblende anwendet und diese jeweilig entsprechend reguliert. — So haben wir z. B. bei Linsen von $f = 16$ cm und 30 mm Durchmesser für Na-Licht $= 1 : 5{,}3$ und für $0{,}200 = 1 : 4{,}5$.

Der besondere Vorteil solcher Instrumente für den Gebrauch im Ultraviolettgebiet besteht darin, daß man nicht mehr darauf angewiesen ist, die dabei allgemein benutzten Quarzobjektive zur Einstellung auf die verschiedenen Wellenlängen verschiebbar einzurichten, denn die Bildebene ist für alle Wellenlängen die gleiche.

Das nachstehend beschriebene Spiegel-Spektrometer mit einfacher Zerlegung gestattet die Verwendung von Prismen aus beliebigem Stoff, die auch leicht gegeneinander ausgewechselt werden können, ohne daß darunter die Justierung des Instruments leidet, denn jedes Prisma erhält einen für sich justierbaren Tisch. — Im allgemeinen werden nur Quarz- und Steinsalzprismen in Frage kommen.

Um den *Astigmatismus* auf ein Minimum zu beschränken, wurde die von M. Czerny und A. F. Turner[1]) und M. Czerny und V. Plettig[2]) angegebene Anordnung des Strahlenganges benutzt, wie er in der letztgenannten Arbeit in Fig. 2 auf S. 590 skizziert ist.

Beschreibung des Apparates mit einfacher Zerlegung. Ebenso wie bei dem Rubensschen Instrument liegt der Fuchs-Wadsworth-Spiegel R parallel der dritten, nicht brechenden Prismenfläche. Aber die Spiegelarme stehen nicht parallel zueinander, weil hier die Strahlenvereinigung,

Fig. 1.
Spiegel-Spektrometer bzw. Monochromator, für das Gebiet von 0,2 bis 4 μ,
mit Hochheimschen Spiegeln von sehr hohem Reflexionsvermögen im Ultraviolettgebiet.

wie die Verfasser der oben zitierten Arbeiten nachgewiesen haben, am ungünstigsten ist. — Der Drehpunkt für das Dispersionssystem liegt im Schnittpunkt der verlängert gedachten Ebene des Planspiegels R und der Halbierungslinie des Prismas P.

Die Drehung des Prismas P mit dem Planspiegel R erfolgt durch eine „Schraube ohne Ende", die in ein mit einer „Schnecke" versehenes Bogensegment eingreift; jede volle Umdrehung der Schraube entspricht dabei 1°. Auf der Schraube sitzt die mit Spiralnut versehene Trommel T, die entweder eine Wellenlängenteilung oder eine gleichmäßig fortschreitende

[1]) M. Czerny u. A. F. Turner, ZS. f. Phys. **61**, 792—797, 1930.
[2]) M. Czerny u. V. Plettig, ZS. f. Phys. **63**, 590—595, 1930.

Teilung besitzt. In letzterem Falle ist jede Spirale in 60 oder 120 Teile geteilt, so daß ein Intervall 1′ oder 30″ entspricht. Die gleichmäßig fortschreitende Teilung kommt dann hauptsächlich in Frage, wenn das Instrument mit verschiedenartigen Prismen ausgerüstet werden soll[1]), während die Wellenlängentrommel nur anwendbar ist, sofern ein Prisma, z. B. aus Quarz oder aus Steinsalz benutzt werden soll.

Die *Konkavspiegel* H_1 und H_2 haben eine Öffnung von 5 cm. Der auf der Eintrittsseite des Lichtes sitzende Konkavspiegel H_1 hat eine Brennweite von 25 cm (1 : 5) und der auf der Austrittsseite des Lichtes sitzende Konkavspiegel H_2 hat eine Brennweite von 35 cm (1 : 7). Diese Spiegel besitzen an ihren Haltern je zwei Justierschrauben, mit denen die Spiegel um eine horizontale Achse geneigt werden können. Ebenso sind beide Spiegel für die Justierung drehbar und klemmbar. — Der Planspiegel R ruht mit seinem Halter auf zwei Kugeln und als dritter Stützpunkt dient zur Justierung eine Schraube. Mittels eines Exzenters wird der Planspiegel R auf seiner Unterlage festgeklemmt.

Der *Prismentisch* ist mit den üblichen Justierschrauben versehen und wird mit Hilfe eines Exzenters e (so wie der Planspiegel) auf dem Drehtisch festgeklemmt.

Die *Spalte* Sp_1 und Sp_2 sind symmetrisch und haben eine Höhe von 2 cm; auch die Spalthöhe kann durch symmetrische Regulierung bis auf einige Millimeter reduziert werden. — Der Austrittsspalt Sp_2 kann durch eine Thermosäule ersetzt oder gegen eine solche ausgetauscht werden.

Justierung. Nachdem das Prisma auf den durch die Meßschraube drehbaren Tisch aufgeklemmt ist, wird das Prisma für die Na-Linie in das Minimum der Ablenkung eingestellt, wobei man die Na-Linie mit einer Lupe im Spalt Sp_2 beobachtet. Die Trommel T ist — wenn sie Wellenlängenteilung besitzt — angenähert auf „589“ eingestellt. Hat man durch freihändiges Drehen des Prismas (und allenfalls eines der Spiegel Sp_1 oder Sp_2) die Na-Linie genau in die Mitte von Sp_2 gestellt, dann hat man nur noch die Trommel T nach Lösen einer im Innern der Trommel sitzenden Schraube auf ihrer Achse — unter Festhalten des Drehknopfes — so einzustellen, daß der Index auf 589 zeigt[2]).

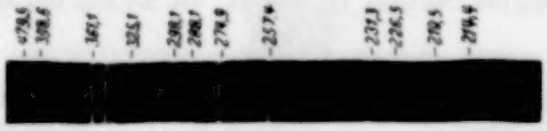
---

[1]) Im „Lehrbuch der praktischen Physik“ von F. Kohlrausch, 16. Aufl., ist S. 834—835 eine *Dispersionstabelle* für ein 60°-Prisma aus *Quarz*, *Fluorit* und *Steinsalz* gegeben, die ohne weiteres bei diesem Apparat benutzt werden kann, wenn seine Trommel T nicht nach Wellenlängen geteilt ist.

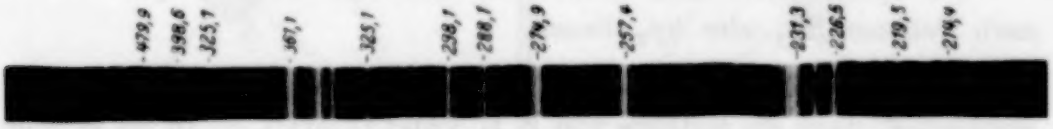
[2]) Näheres über die Justierung siehe C. Leiss, ZS. f. Phys. **39**, 467, 1926.

Dispersion für Prismen von 60°. Diese beträgt für Quarz von 0,2 bis 4 $\mu = 8^0\,24^1/_2{}'$, für Steinsalz von 0,2 bis 16 $\mu = 17^1/_2{}^0$.

Reflexionsvermögen der Hochheimschen Spiegel. Wie groß selbst *im Ultravioletgebiet* noch das Reflexionsvermögen für die am stärksten abgelenkten Strahlen ist, zeigt ein Funkenspektrum von Cadmium, das ich mit dem vorbeschriebenen Instrument aufgenommen habe. Der Austrittsspalt wurde durch eine Kamera ersetzt und die Spiegel auf 30 mm abgeblendet, so daß ich das gleiche Öffnungsverhältnis und gleiche Brennweiten wie bei einem Quarzspektrographen hatte. Mit diesem wurde unter



a) Aufgenommen mit Spiegel-Spektrometer nach Fig. 1, Austrittsspalt durch Kamera ersetzt.



b) Aufgenommen mit Quarzspektrograph, zum Vergleich.

Fig. 2.

Cd-*Funke*, Funke durch Quarzlinse vergrößert auf dem Spalt abgebildet, Spaltweite 0,02 mm, Belichtungszeit 20″, Öffnungsverhältnis beider Apparate = 1 : 10.

genau den gleichen Verhältnissen — dieselbe Beleuchtungsanordnung, gleiche Spaltweite, dieselbe Expositionsdauer — dasselbe Spektrum vergleichsweise aufgenommen. — Zunächst liefert das Spiegel-Spektrometer ein vorzüglich definiertes Linienspektrum (Fig. 2a), das ebenso wie das des Spektrographen (Fig. 2b) bis zur Cd-Linie 0,214 μ reicht. In Anbetracht der Reflexion des Lichtes an drei Spiegeln sind allerdings die Linien nicht ganz so kräftig wie beim Spektrum, das mit dem Quarzspektrographen aufgenommen ist. — Das mit dem Spektrographen erhaltene Spektrum ist deshalb länger, weil hier die Platte stark geneigt (27°) zur Linsenachse steht, während beim Spiegel-Spektrometer die Platte normal zu dem im Minimum der Ablenkung auftreffenden Strahl steht.

Steigerung der spektralen Reinheit im Ultravioletgebiet. Das einfachste Verfahren, beim Arbeiten mit Einzel-Monochromatoren im kurzwelligen Gebiet die spektrale Reinheit zu erhöhen, bietet die *Beleuchtungseinrichtung*, die ich in ZS. f. Phys. **71**, 156—160, 1931 beschrieben und in den Fig. 1 und 2 abgebildet habe.

Zur Erzielung höchster spektraler Reinheit wird man ebenso wie bei den gebräuchlichen Monochromatoren mit verschiebbaren Quarzlinsen die doppelte Zerlegung anwenden. — Fig. 3 zeigt die schematische Anordnung eines solchen *Quarz-Doppel-Monochromators mit Spiegeln*. Beide Hälften des Apparates — der Vorzerleger und der Hauptzerleger — sind spiegelbildlich gegeneinander angeordnet, so daß der durch die eine Hälfte erzeugte geringe Astigmatismus durch die andere Hälfte des Apparates aufgehoben wird. — Der Winkel zwischen den in die Spiegel eintretenden und aus den Spiegeln austretenden Strahlen ist tunlichst klein gehalten; er beträgt 20^0.

Die *Brennweite der Spiegel* H_1 bis H_4 ist 25 cm bei einem Durchmesser von 5 cm (1 : 5).

Als Prismen kommen Quarz-Cornu-Prismen (P_1 und P_2) zur Anwendung, die die volle Ausnutzung der Spiegel gewährleisten.

Die *Spalte* sind symmetrisch. Als Ein- oder Austrittsspalt können nach Belieben Sp_1 oder Sp_2 dienen.

Für den Austritt desjenigen homogenen Lichtes, mit dem beleuchtet werden soll, dient die Methode von P. H. van Cittert[1]). — In der gemeinsamen Bildebene beider Monochromatorhälften befindet sich der Mittelspalt $Sp_{2/3}$, welcher durch einen Schraubmechanismus in der Bildebene senkrecht zur Strahlenrichtung meßbar durch eine geteilte Trommel T verschoben werden kann. Die vollen Umdrehungen werden an einer Millimeterskale abgelesen. — Für das Gebiet von 0,2 bis 4 μ ist eine Verschiebung des Mittelspaltes $Sp_{2/3}$ von etwa 6,5 cm erforderlich.

Zu beiden Seiten des Mittelspaltes befinden sich noch — zur Sammlung des Lichtes — zwei feststehende Quarzlinsen L_1 und L_2.

Die zwei totalreflektierenden Quarzprismen Q_1 und Q_2 haben lediglich den Zweck, zu verhindern, daß die beiden Spalte Sp_1 und Sp_4 nicht unmittelbar nebeneinander zu liegen kommen, um so mehr Platz für die Beleuchtungseinrichtungen und für den hinter dem Austrittsspalt folgenden „Empfänger" zu bekommen.

„Vario-Illuminator". Einer Anregung von Prof. Dr. W. Friedrich, Direktor des Berliner Instituts für Strahlenforschung, folgend, bin ich vor einigen Jahren schon einmal der Konstruktion von Apparaten näher ge-

---

[1]) P. H. van Cittert, Rev. d. Opt. **2**, 57, 1923; Carl Leiss, ZS. f. Phys. **34**, 105, 1925.

treten, mit denen es auch möglich sein sollte, die Wirkung eines willkürlich kombinierten Lichtes auch im Ultraviolettgebiet zu untersuchen, also z. B. mit Licht, aus dem ein oder einige bestimmte Wellenlängengebiete „herausgeschnitten" sind. Für das sichtbare Gebiet existiert bereits ein solches Instrument[1]). — Der praktischen Ausführung eines solchen Instruments für das ultraviolette Gebiet standen aber gewisse Schwierigkeiten entgegen. Quarz-Flußspatachromate kamen ihres hohen Preises wegen nicht in Frage, vier Quarz-Steinsalz-Quarzobjektive brachten

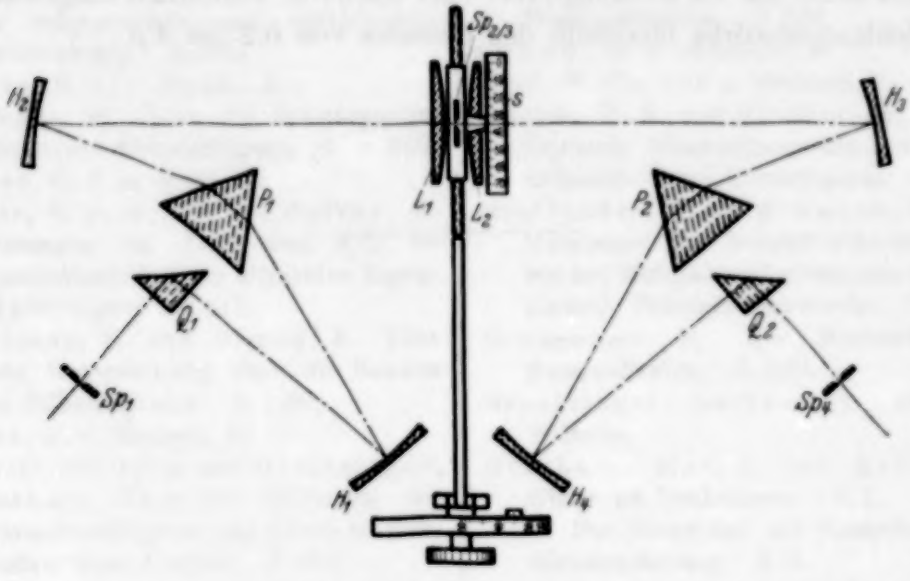


Fig. 3.
Quarz-Doppelmonochromator und „Vario-Illuminator" mit Spiegeln nach E. Hochheim.

neben ihren sonstigen Mängeln zu viel Lichtverlust an den vielen Flächen und das mit Spiegeln entworfene Instrument konnte damals nicht zur Ausführung kommen, weil haltbare Spiegel mit hohem Reflexionsvermögen nicht existierten. Erst die neuen Hochheimschen Spiegel haben es ermöglicht, der Anfertigung des längst im Entwurf fertigen Instruments näher zu treten[2]). — Dieses von Prof. W. Friedrich angeregte und als „Varioilluminator" bezeichnete Instrument ist in der Hauptsache identisch mit dem in Fig. 3 dargestellten Quarz-Doppelmonochromator

---

[1]) Walter Friedrich u. Hans Schreiber, Die methodischen Grundlagen beim Arbeiten mit spektral zerlegtem Licht. Leipzig, Verlag von Georg Thieme, 1931.

[2]) Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Dr. E. Hochheim meinen verbindlichsten Dank für die Ausführung der Verspiegelungen zu sagen.

mit Spiegeln. Nur der Mittelspalt $Sp_{2/3}$ ist durch eine andere auswechselbare Einrichtung ersetzt. Diese besteht aus einer Wellenlängenskale (an Stelle der Millimeterskale s), auf der beliebig breite und beliebig viele Metallstreifen in der gemeinsamen Bildebene verschoben werden können. Die jeweiligen Gebiete, die durch die Metallstreifen ausgeblendet werden sollen, kann man direkt an der Skale ablesen. Man kann also mittels dieser Ausblendstreifen die spektrale Zusammensetzung des aus dem Spalt Sp_4 austretenden „weißen" Lichtes beliebig variieren. Das Instrument gestattet somit die Verwendung einer oder mehrerer willkürlich ausgewählter Wellenlängenbezirke innerhalb des Gebietes von 0,2 bis 4 μ.

Autorenregister.

Arkadiew, W. Durch die magnetische Nachwirkung verursachte magnetische Spektren. S. 116.

— Zur magnetischen und elektrischen Spektroskopie, S. 125.

Auwers, O. v. s. Hippel, A. v.

Backhaus, H. Über die Schwingungsformen von Geigenkörpern. II. S. 218.

Bakker, C. J. s. Segrè, E.

Barnes, R. Bowling und Czerny, M. Messungen am NaCl und KCl im Spektralbereich ihrer ultraroten Eigenschwingungen. S. 447.

Bengtsson, E. und Olsson, E. Eine neue Untersuchung über die Banden des Silberhydrides. S. 163.

Böhme, J. s. Hettner, G.

Bonwitt, Wilhelm und Groetzinger, Gerhart. Über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen in elektrostatischen Feldern. S. 600.

Buchner, Hans. Magnetische Untersuchungen an organischen Substanzen. S. 344.

Chatterjee, B. D. und Ghosh, P. N.

Chlebnikow, N. S. s. Timofeev, P. W.

Cohn, Willi M. Über das Auftreten von kontinuierlichen Spektren bei Kathodenstrahlbombardement. IV. Untersuchungen an Thorium und anderen Elementen in Gegenwart von Gasen. S. 392.

Czerny, M. s. Barnes, R. Bowling.

Deaglio, Romolo s. Perucca, Eligio.

Delbrück, M. und Gamow, G. Übergangswahrscheinlichkeiten von angeregten Kernen. S. 492.

Edlén, Bengt. Das zweite Funkenspektrum der Kohle, C III. S. 559.

— Das zweite Funkenspektrum des Bors, B III, im Gebiet 5000—2000 Å. S. 763.

Elenbaas, W. Intensitätsmessungen an der Neonsäule. S. 715.

Faessler, A. Die Abhängigkeit des K-Spektrums des Schwefels von der chemischen Bindung bei Anregung mit Röntgenstrahlen. S. 734.

Gamow, G. s. Delbrück, M.

Geel, W. Ch. van s. Ornstein, L. S.

Ghosh, P. N. und Chatterjee, B. D. Ultrarote Absorptionsspektren von Bicarbonaten und Mercaptanen. S. 542.

Graffunder, W. und Heymann, Erich. Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Molekularpolarisationen einiger binärer Flüssigkeitsgemische. S. 744.

Grassmann, P. Zur Methodik des Ramaneffektes. S. 240.

Groetzinger, Gerhart s. Bonwitt, Wilhelm.

Güntherschulze, A. und Keller, F. Gitter im Dunkelraum. S. 1.

— — Das Netzgitter als Kathode einer Glimmentladung. S. 8.

— — Der Astonsche Dunkelraum in Krypton und Xenon und seine allmähliche Ausbildung in Helium. S. 28.

— — Steuerung der Glimmentladung an einer Netzkathode mittels einer dritten Elektrode hinter der Kathode. S. 133.

— — Die Anregung von Spektrallinien durch den Stoß langsamer positiver Ionen. S. 143.

Haenzel, Gerhard. Über Lösungen der Gravitationsgleichungen Einsteins. S. 798.

Hayasi, Takesi. Zur Theorie der Magnetostriktion. S. 177.

Hettner, G. und Böhme, J. Das Chlorisotop Cl^{39}. S. 95.

Heymann, Erich s. Graffunder, W.

Hippel, A. v. und Stierstadt, O. Bemerkungen zu unserer Arbeit: „Elektrische und magnetische Effekte an Metalldrähten bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung

der Struktur". Mit einem Nachtrag von O. v. Auwers. S. 266.

Hückel, Erich. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. S. 310.

Iwanenko, D. Die Beobachtbarkeit in der Diracschen Theorie. S. 621.

Jaumann, Johannes. Die Formen der Lichtwelle, welche eine schwarze Temperaturstrahlung repräsentiert. S. 700.

Katalinić, Marin. Bemerkung zu meiner Arbeit „Zur Frage der durch Wechselspannung erzeugten Kapillarwellen usw." S. 132.

Kaya, Seiji und Kussmann, A. Ferromagnetismus und Phasengestaltung im Zweistoffsystem Nickel—Mangan. S. 293.

Keller, F. s. Güntherschulze, A.

Kersten, M. Bemerkungen zur Magnetostriktion ferromagnetischer Stoffe. S. 500.

Keyston, J. E. s. Schüler, H.

Klein, O. Zur quantenmechanischen Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre. S. 767.

Kuhn, Heinrich. Zur Deutung der Quecksilberbanden. S. 462.

Kuntze, W. Elastische Querdehnungen und räumliche Spannungen bei Einkerbungen. S. 785.

Kussmann, A. s. Kaya, Seiji.

Ladenburg, Rudolf u. Thiele, Erwin. Die Oszillatorenstärke der *D*-Linien. S. 697.

Landsberg, Gr. und Mandelstam, L. Über die selektive Lichtstreuung. (Vorläufige Mitteilung.) S. 130.

Langseth, A. Feinstruktur von Ramanbanden. I. Die Struktur der Ramanbanden des Tetrachlorkohlenstoffs und die Symmetrie des tetravalenten Kohlenstoffatoms. S. 350.

Laue, M. von. Zur Theorie des Doppelkristallspektrometers. S. 472.

Leiss, C. Über neuere Spiegel-Spektrometer (Monochromatoren) mit einfacher und doppelter Zerlegung für das Gebiet von 0,2 bis 4 μ. S. 822.

Leontowitsch, M. Zur Kinetik der Schwankungen. S. 247.

Levy, S. Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VII. Teil. Anomale Dispersion in elektrisch angeregtem Helium. S. 578.

Lewschin, W. L. Das Gesetz der Spiegelkorrespondenz der Absorptions- und Fluoreszenzspektren. I. S. 368.

— Der Einfluß der Temperatur auf die Fluoreszenz der Farbstofflösungen und einige Folgen des Gesetzes der Spiegelkorrespondenz. II. S. 382.

Mandelstam, L. s. Landsberg, Gr.

Mannkopff, R. Über eine Bauart von Prismenspektrographen mit langer Brennweite. S. 569.

Mecke, R. Bandenspektra negativer Ionen. S. 155.

Mrozowski, S. Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids. S. 776.

Murakawa, Kiyoshi. Untersuchungen über die Hyperfeinstruktur von Spektrallinien. S. 793.

Novobatzky, Karl. Erweiterung der Feldgleichungen. S. 683.

Olssen, E. s. Bengtsson, E.

Ornstein, L. S. und Geel, W. Ch. van. Halleffekt und Gitterkonstanten der Gold-Silberlegierungen. S. 488.

Papperitz, Erwin. Theorie und Methode des Michelson-Versuches auf neuer Grundlage. Ein Weg zur Entscheidung der Frage der experimentellen Bestätigung der Relativitätstheorie. S. 226.

Penning, F. M. Über die Zündspannung von Ar—NO-Gemischen. S. 338.

Perucca, Eligio und Deaglio, Romolo. Ist der Sperrschichtphotoeffekt ein Hallwachseffekt? S. 102.

Pforte, W. S. Zur Struktur der Ultrastrahlung. II. (Vergleichende Messungen an zwei Hochdruckionisationskammern.) S. 511.

Piatti, Luigi. Ein auf innerer Diffusion beruhendes Flimmerphotometer. S. 803.

Pose, H. Anregung des Fluorkerns zur H-Strahlemission. S. 528.

Prásnik, Leopold. Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. I. S. 86.

Ray-Chaudhuri, D. P. Die Winkelverteilung der Intensität von Ramanlinien. S. 242.

Rehbinder, P. Verminderung der Ritzhärte bei Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe. Sklerometrie und Physik disperser Systeme. S. 191.

Reichenbächer, Ernst. Die Herkunft der trägen Masse. S. 553.

— Die Weltfunktion in dem vereinigten Wirkungsintegral der Gravitation, Elektrizität und Materie. II. S. 669.

Rexer, Ernst. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. II. Einfluß verschiedener Lösungsmittel und ihrer Ablösungsformen. S. 613.

Ritschl, R. und Sawyer, R. A. Hyperfeinstruktur und Zeemaneffekt der Resonanzlinien von Ba II. S. 36.

Sawyer, R. A. s. Ritschl, R.

Schenk, Dankwart. Dämpfungsmessungen an schwingenden Stahlstäben. S. 54.

Schindler, Heinz. Übergangseffekte bei der Ultrastrahlung. S. 625.

Schlechtweg, H. Zeit und Spannung in der Mechanik homogener Kontinua. S. 811.

Schmidt, Gerhard. Über die Ionisierungsprozesse der α-Strahlen und ihre Messung im Millikan-Kondensator. S. 275.

Schüler, H. und Keyston, J. E. Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. S. 423.

Segrè, E. und Bakker, C. J. Der Zeemaneffekt von Quadrupollinien bei den Alkalien. S. 724.

Spiller, E. Die Abweichungen vom Lambertschen Cosinus-Gesetz bei glühendem Wolfram. S. 215.

Stahl, H. Über den Einfluß von Druck und Fremdgasen bei der Intensitätsschwächung der Balmerlinien durch schwache magnetische Felder. S. 478.

Steenbeck, Max. Die Feldstärke im normalen Kathodenfall. S. 505.

Stierstadt, O. s. Hippel, A. v.

Strutt, M. J. O. Bemerkung über die Hochfrequenzpermeabilität von Eisen und Nickel. S. 557.

Thiele, Erwin s. Ladenburg, Rudolf.

Timofeev, P. W. und Chlebnikow, N. S. Verstärkung des Stromes in Photozellen durch Gasentladung. S. 658.

Weiler, J. Bemerkung zur Intensität und Polarisation der Streulinien ringförmiger Kohlenwasserstoffe. S. 206.

Wessel, W. Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. II. S. 68.

Wolf, Franz. Wirkungsquerschnitt von Argon gegen $Argon^+$. S. 42.

Zehden, W. und Zemansky, M. W. Hyperfeinstruktur und Absorption der Quecksilberlinie 2537. S. 442.

Zemansky, M. W. Absorption der Cadmium-Resonanzstrahlung $\lambda = 2288$ Å und Lebensdauer des Cd $2\,{}^1P_1$-Zustandes. S. 587.

— s. Zehden, W.